DARSTELLUNG UND REAKTIONEN DER OLEFIN–TETRACARBONYLEISENKOMPLEXE

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Mehmet Doğan
aus Kozaklı/Türkei

Bochum 1983

DARSTELLUNG UND REAKTIONEN DER OLEFIN–TETRACARBONYLEISENKOMPLEXE

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Mehmet Doğan
aus Kozakli/Türkei

Bochum 1983

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Referent: Doz. Dr. G. Erker
Korreferent: Prof. Dr. W. Kirmse
Tag der mündlichen Prüfung: 5. Mai 1983

Für meine Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1980 bis November 1982 am Lehrstuhl für Organische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Herrn Priv. Doz. Dr. E. Schmidt danke ich für die Stellung des Themas dieser Arbeit und die stets gewährte Unterstützung bei ihrer Durchführung; ebenfalls danke ich herzlich Herrn Priv. Doz. Dr. G. Erker für die stets gewährten Hilfestellungen, hilfreiche Diskussionen und zahlreiche Ratschläge.

Herrn Prof. Dr. W. R. Roth sei für die großzügige Förderung mit Institutsmitteln gedankt, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Inhaltsverzeichnis

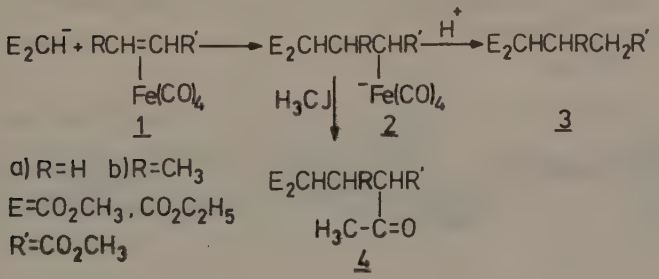
		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Oxidativer Abbau von Tetracarbonyl[η^2-alken]eisen(0)-komplexen	6
2.1	Synthese und Charakterisierung von Olefintetracarbonyl-eisenkomplexen	8
2.2	Reaktionen von Olefintetracarbonyleisen-Komplexen mit Brom	17
2.3	Einfluß der Oxidationsmittel auf die Produkt-verteilung	28
2.4	Oxidativer Abbau von unterschiedlich substituierten Olefintetracarbonyleisen-Komplexen	33
2.5	Interpretation der Ergebnisse für die Abbaureaktion der Olefintetracarbonyleisen-Komplexe	36
3.	Oxidativer Abbau von Tetracarbonyl[η^2-cycloalken] eisen(0)-Komplexen	44
3.1	Synthese und Charakterisierung der Cycloalkentetra-carbonyleisen-Komplexe	47
3.2	Reaktionen von Cycloalkentetracarbonyleisen-Komplexen mit Brom	57
3.3	Interpretation der Ergebnisse	77
4.	Enthalogenierung von meso- und dl-1,2-Dibrom-1,2-dichlorethan	95
5.	Reaktionen von Tetracarbonyl[η^2-cis- und trans-1,2-dichlorethylen]eisen(0)	103

		Seite
6.	Zusammenfassung der Ergebnisse und Diskussion	111
7.	Beschreibung der Versuche	116
8.	Literaturverzeichnis	200

1. Einleitung

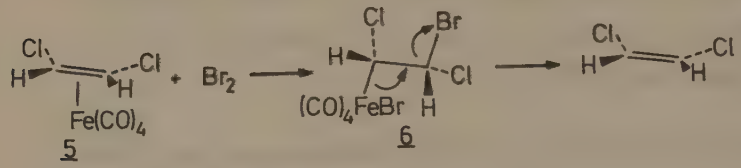
Olefin-Tetracarbonyleisenkomplexe sind schon seit langem in der Literatur bekannt, so berichtete Weiss et al.[1] vor rund 20 Jahren erstmalig über beständige Olefin-Tetracarbonyleisen-Komplexe der Malein-, Fumar-, Acryl-, Methylacryl- und Zimtsäurereihe, eine Vielzahl anderer Beispiel für diesen Komplextyp folgten.[2]

Die veränderte Reaktivität des Olefins im Komplexverband und die damit verbundene präparative Nutzung stand bislang im Hintergrund der Forschung. Nesmeyanow[3] berichtete über die Abnahme der Elektrophilität von α,β-ungesättigte Ketonen und Aldehyden, sobald sie an Eisentetracarbonyl gebunden sind. Roberts[4,5,6] gelang die Addition von Malonatanionen an Methylacryl- oder Crotonsäuremethylester 1a und 1b unter Ausbildung einer C-C-Verknüpfung zum stabilen Alkyleisentetracarbonylanion 2, welches schon von der Monoalkylierung des Collman-Reagenzes [$Na_2Fe(CO)_4$] bekannt ist.[7,8]



Anschließende Umsetzung mit Alkylhalogeniden bringt hier wie dort nach erfolgter Alkylwanderung zur CO-Gruppe unter Retention ein Keton oder Aldehyd gemäß 4.[8,9,10]

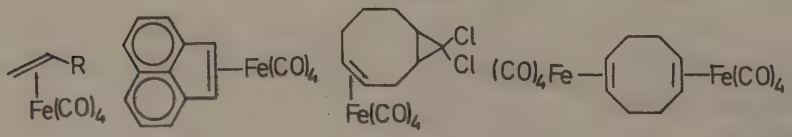
Eine bemerkenswerte Aktivierung des Ethylens durch Komplexierung mit Eisentetracarbonyl beobachtete E.K.G. Schmidt[11] bei der Halogenierung des Olefins.



5 6

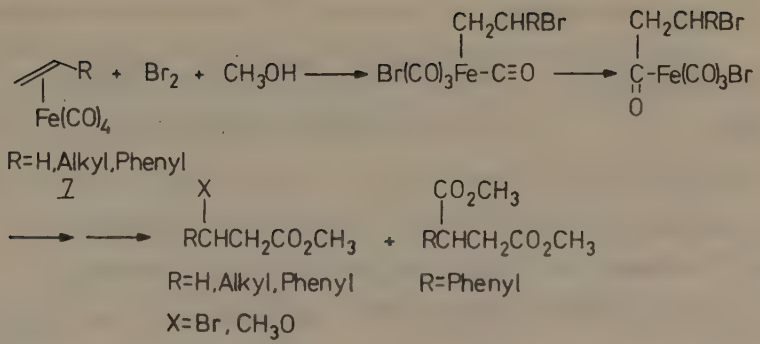
cis-1,2-Dichlorethylen reagiert mit Brom bei 0°C sehr langsam. Dagegen geht der Tetracarbonyleisenkomplex 5 schon bei -100°C mit Brom eine Reaktion unterAusbildung des σ-Alkyleisentetracarbonylkomplexes 6 ein, der bereits bei -10°C unter Freisetzung von cis-1,2-Dichlorethylen zerfällt.

Die Komplexe des Typs 7 (R = H, Alkyl, Phenyl, Methoxycarbonyl) reagieren mit > 2 mol Brom in Alkohol unter Carbonylinsertion zu in β-Stellung funktionalisierten Estern bzw. 1,2-Diestern.[13]



7 8 9 10

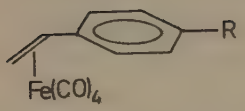
Versuche, bei den Komplexen 5 bzw. 8 auf diese Weise eine CO-Einschiebung zu erreichen, gelangen nicht. Man beobachtete nur die Freisetzung des Olefins bzw. die Produkte der Bromaddition und Methoxybromierung des organischen Liganden.[13,14]



Die 1,2-Disubstitution mit Phenyl oder Chlor am Olefin wirkt sich also "desaktivierend" auf die Carbonylinsertion aus und läßt nur Konkurrenzreaktionen zum Zuge kommen. Da die Komplexe[14] 9 und 10 jedoch Ester lieferten, also Carbonylinsertion eingehen können, sind vermutlich nicht sterische sondern eher elektronische Effekte für die verminderte Bereitschaft der Ligandenwanderung in solchen Zwischenstufen wie 6 verantwortlich zu machen.

Um diese Unklarheit zu testen, erscheint es sinnvoll, Carbonylinsertionen an Systemen zu prüfen, bei denen sterische Einflüsse weitgehend konstant gehalten werden, jedoch stark unterschiedliche elektronische Gegebenheiten vorhanden sind.

Als ideales System bietet sich das der p-substituierten Styrole an. Die p-substituierte Phenylgruppe sollte, wie etwa bei der Solvolyse von p-substituierten Benzylhalogeniden (Hammett-Konstanten σ_p bzw. σ_p^+)[15,16,17], durch mesomere bzw. induktive Effekte der Gruppe R (R = H, F, Cl, CH_3, CH_3O, NO_2) Einfluß auf das Reaktionszentrum C_1 und C_2 haben.



11a , R=H ; 11b , R=CH_3 ; 11c , R=OCH_3

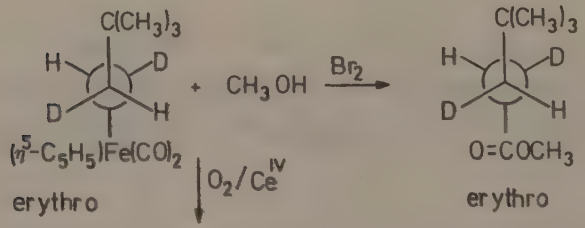
11d , R=Cl ; 11e , R=F ; 11f , R=NO_2

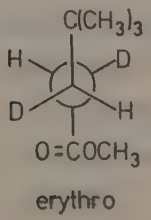
Ziel dieser Arbeit ist es, mit Hilfe von Untersuchungen an den Komplexen 11a - 11f im Hinblick auf elektronische Einflüsse Aufschluß über den mechanistischen Ablauf der "Carbonylinsertion" zu geben.

Zur weiteren Klärung des Mechanismus sollten ebenfalls die Stereochemie der Insertionsprodukte beitragen.

An den bislang untersuchten Carbonylinsertionen, z.B. von 7 war eine solche Untersuchung nicht möglich.

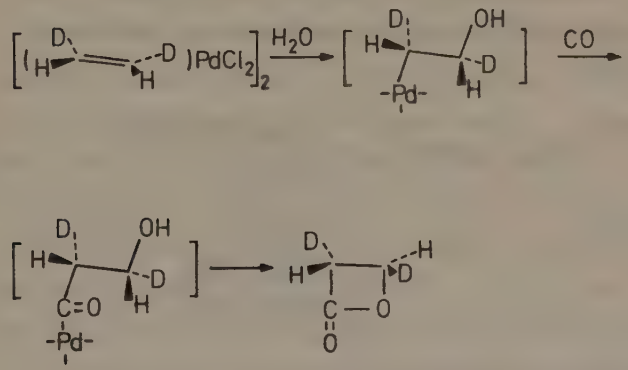
Bei erythro-$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2\,Fe^{II}$-Komplex ist der stereochemische Ablauf der Insertionsreaktion geklärt.[18,19]





Die CO-Insertionsreaktion verläuft unter 95 % Retention.

Bei Palladiumkomplexen jedoch ist eine eingehende stereochemische Untersuchung durchgeführt worden.[20] Am Beispiel der Hydroxypalladierung von Ethylen, dem einleitenden Schritt des Wacker-Prozesses, wurde gezeigt, daß die nukleophile Addition von Wasser "trans" zum Metallatom erfolgt, ähnlich wie die Brom-Addition am cis-Dichlorethylentetracarbonyleisenkomplex 5.



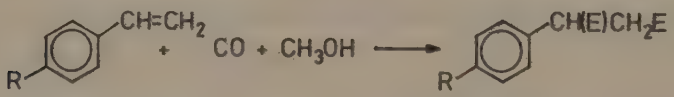
Nachfolgende CO-Einschiebung[21] zwischen Alkyl und Metallatom läuft unter "Retention", wie aus der Stereochemie des trans-Dideuterio-β-propiollactons ersichtlich ist. Die trans-spezifische Hydroxymetallierung wurde unabhängig durch Oberführung des trans-Dideuterioethylenpalladiumkomplexes in das threo-1,2-Dideuterio-2-chlorethanol über Hydrolyse und anschließende Chlorsubstitution bestätigt.[22]

Als weiteres Ziel stellten wir uns daher die Aufgabe, anhand einer Reihe von cyclischen Olefin-Tetracarbonyleisen-Komplexen die Stereochemie der durch CO-Einschiebung gebildeten Produkte zu untersuchen.

2. Oxidativer Abbau von Tetracarbonyl[η^2-alken]eisen(0)-eisen(0)-Komplexen

Es ist lange bekannt, daß die Palladium-II-katalysierte Umsetzung von Styrolen unter CO-Druck in methanolischem Reaktionsmedium Phenylbernsteinsäuredimethylester liefern.[23,24]

Bei einer analogen Umsetzung von p-substituierten Styrolen beobachtete man neben der Bildung der Diinsertionsprodukte, die p-substituierten Phenylbernsteinsäuredimethylester, auch geringe Mengen an p-substituierten Zimtsäuremethylester.[25]



Hier konnte ein systematischer Einfluß der p-Substituenten auf die Produktverteilung nicht beobachtet werden.

Man machte die Struktur des Olefins für die unterschiedliche Produktverteilung[25] verantwortlich.

Bei der radikalischen Addition (z.B. t-Butylradikal, bei -20°C) an Styrole mit einem benzylischen C-Atom als Reaktionszentrum beobachtet man kleine Substituenteneffekte, die auf eine geringe negative Partialladung am Reaktionszentrum zurückzuführen ist.[15] (z.B. $\log \frac{k_{Cl}}{k_{OCH_3}} = 0{,}54$)

Reaktionen über Übergangszustände mit einer vollen positiven Ladung am benzylischen Reaktionszentrum, wie z.B. die nach dem S_N1-Mechanismus

ablaufende Solvolysereaktion an p-substituierten Benzylhalogeniden zeigen große Substituenteneffekte mit Beschleunigungsfaktoren von mehreren Zehnerpotenzen.

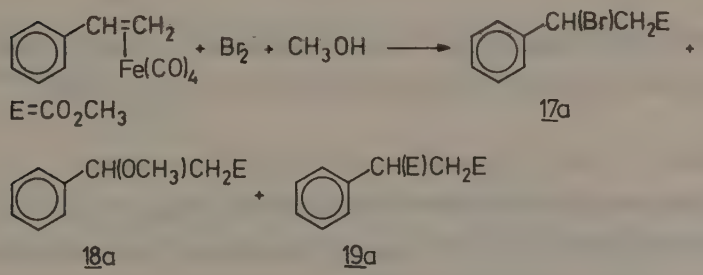
(z.B. Solvolyse von sek. Benzylhalogeniden bzw. tert-Benzylhalogeniden:

$$\log \frac{k_{CH_3}}{k_{Cl}} = 2 \text{ und } \frac{k_{OCH_3}}{k_{Cl}} = 4)^{16,17}$$

Nach Darstellung von Tetracarbonyl[η^2-p-substituiertenStyrol]eisen(0)-Komplexen (R= H, CH_3, OCH_3, Cl, F) und anschließendem oxidativen Abbau soll durch Vergleich der verschiedenen substituierten Komplexe Aufschluß über die elektronischen Einflüsse an der Reaktion und damit über den mechanistischen Ablauf der CO-Insertion gewonnen werden.

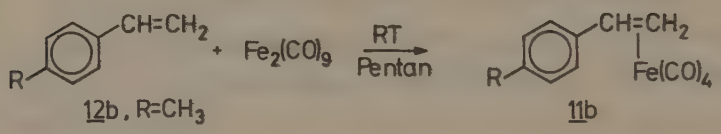
Tetracarbonyl[η^2-styrol]eisen(0)-Komplex[26] ist bekannt und die oxidative Abbaureaktion mit verschiedenen Oxidationsmitteln (Br_2, Cl_2, J_2 und Ce^{IV} ist in alkoholischen Lösungsmitteln (Methanol, Ethanol und Isopropanol) durchgeführt worden.[13]

Hier ist eine Aussage über den stereochemischen Verlauf der CO-Insertion nicht möglich, eine Entscheidung über eine mögliche radikalische oder kationische Zwischenstufe kann nicht getroffen werden.[13]



2.1 Synthese und Charakterisierung von Olefintetracarbonyleisenkomplexen[27]

Equimolare Mengen (ca. 0,1 mol) des p-Methylstyrol 12b und Dieisennonacarbonyls 13 wurden in 120 ml Pentan bei Raumtemperatur so lange gerührt, bis alles 13 gelöst war.



12b, R=CH_3 11b

11a , R=H ; 11b , R=CH_3 ; 11c , R=OCH_3

11d , R=Cl ; 11e , R=F ; 11f , R=NO_2

Die Lösung wurde von eventuell unumgesetztem 13 durch Filtration befreit, Pentan und $Fe(CO)_5$ bei Raumtemperatur/1 Torr in eine N_2-gekühlte Falle einkondensiert und der in wenig Pentan aufgenommene Rückstand zur Entfernung kleiner Mengen $Fe_3(CO)_{12}$ über Al_2O_3 chromatografiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels fiel die Verbindung 11b als gelbe Kristalle aus.

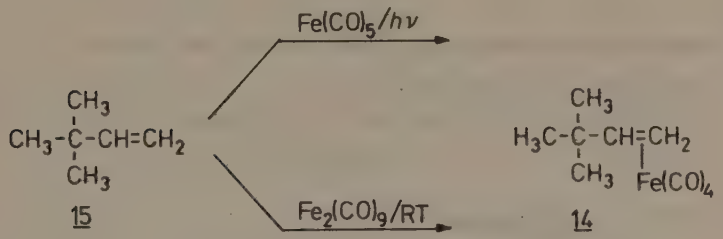
Die Komplexe 11c - e lassen sich in guter Ausbeute (Tab. 1) durch analoge Umsetzung der entsprechenden p-substituierten Styrole mit 13 herstellen.

Die Synthese von Komplex 11a wurde in der Literatur[26] beschrieben.

Wenn bei der Umsetzung Styrol sowohl als Lösungsmittel und auch als Komplexierungsligand mit Dieisennonacarbonyl umgesetzt wird, kann die Ausbeute auf 93 % (Tab. 1) verbessert werden.

Die Darstellung des für unsere Untersuchungen interessanten p-Nitrostyrol-tetracarbonyleisenkomplex 11f scheiterte aufgrund der schnellen Zersetzung des Liganden während der Komplexierung.

Neben diesen Styrolkomplexen 11a - e gelang auch die Darstellung des Tetracarbonyl[η^2-3,3-dimethyl-1-buten]eisen(0) 14 durch photochemische bzw. thermische Umsetzung von 3,3-Dimethyl-1-buten 15 mit $Fe(CO)_5$ 16 bzw. $Fe_2(CO)_9$ 13 in 40 % bzw. 10 %iger Ausbeute.



Die Komplexe sind bei 0^oC in Lösungen (Benzol, Kohlenwasserstoffen, Methanol und Dichlormethan) unter Schutzgasatmosphäre gut handhabbar, wobei die Komplexe 14 unbeständiger als 11a - e sind. Die Komplexe sind im Kristallzustand gegen Luftsauerstoff beständig und zerfallen langsam oberhalb ihres Schmelzpunktes unter Bildung von Trieisendodecacarbonyl und den freien Liganden.

Die Struktur der neuartigen Tetracarbonyleisenkomplexe läßt sich aus ihren analytischen (Tab. 1) und spektroskopischen Daten (Tab. 2) ableiten.

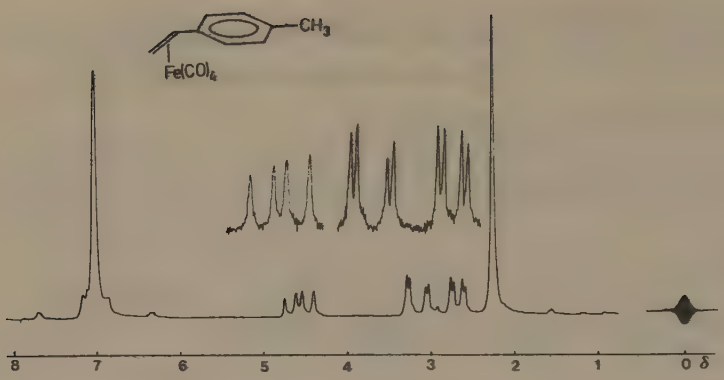


Abb. 1: ^{1}H-NMR-Spektrum (60 MHz, $CDCl_3$, -45°C, rel.TMS) von 11b und olefinischer Bereich gespreizt.

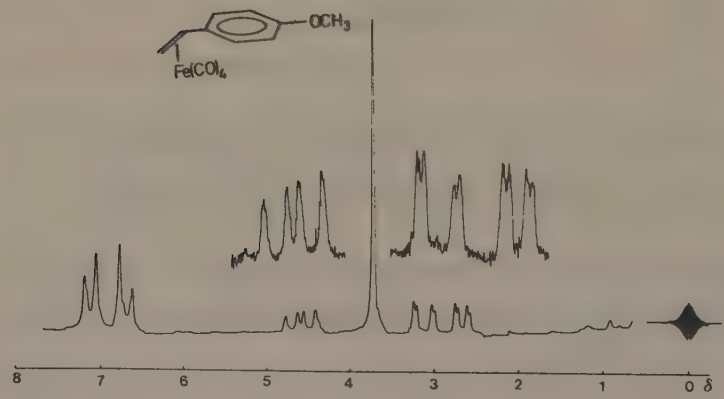


Abb. 2: ^{1}H-NMR-Spektrum (60 MHz, $CDCl_3$, -45°C, rel. TMS) von 11c und olefinischer Bereich gespreizt

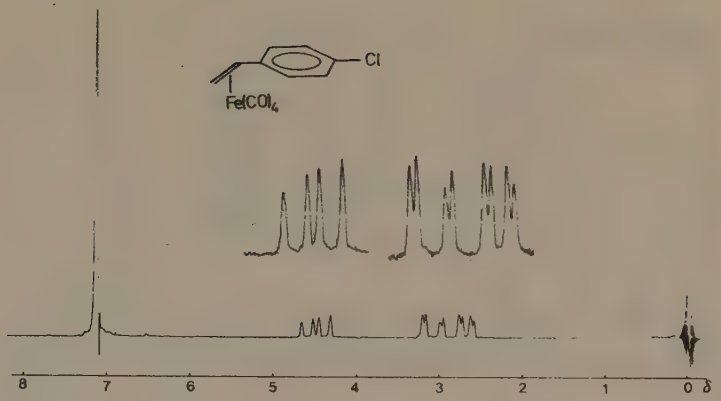


Abb. 3: ^{1}H-NMR-Spektrum (60 MHz, $CDCl_3$, -30°C, rel.TMS) von 11d und olefinischer Bereich gespreizt

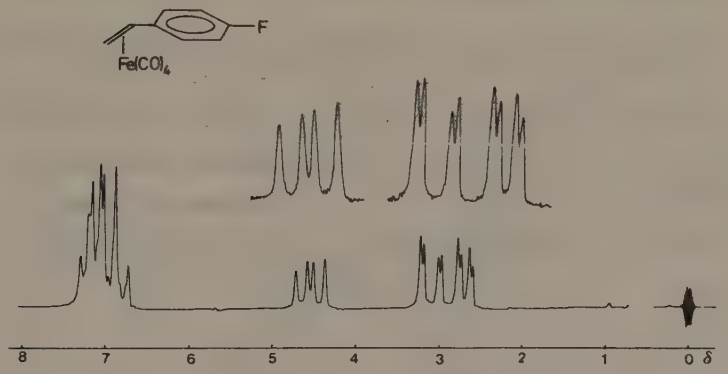


Abb. 4: ^{1}H-NMR-Spektrum (60 MHz, $CDCl_3$, -30°C, rel. TMS) von 11e und olefinischer Bereich gespreizt

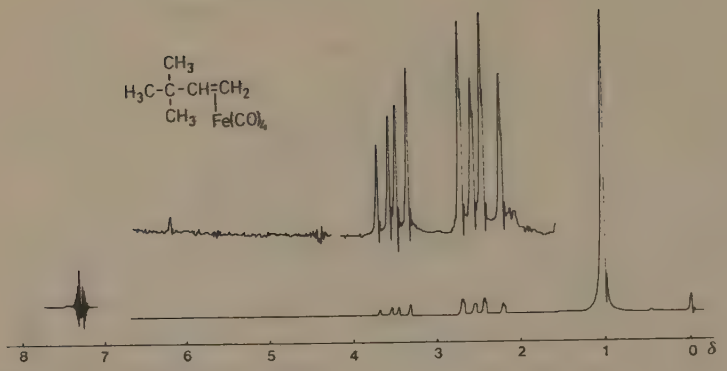


Abb. 5: ^{1}H-NMR-Spektrum (60 MHz, $CDCl_3$, -40°C, rel. TMS) von 14

Informativ sind die IR-Spektren im Bereich der C≡O-Valenzschwingungen. Das Auftreten der erwarteten vier C≡O-Banden und die geringe Differenz in der Wellenzahl der A_{1ax} - und B_{2ax}-Banden[28] weist darauf hin, daß das Olefin in trigonalbipyramidaler Anordnung eine equatoriale Stellung besitzt, wie man röntgenographisch bei vielen $Fe(CO)_4$-Komplexen nachgewiesen hat.[29,30] Die Lagen der vier IR-aktiven C≡O-Valenzschwingungen werden kaum durch p-Substitution beeinflußt (Tab. 2), vgl. IR-Spektren von 11b und 11e in Abb. 6 bzw. 7 und IR-Spektren von 11c, 11d und 14 im experimentellen Teil.

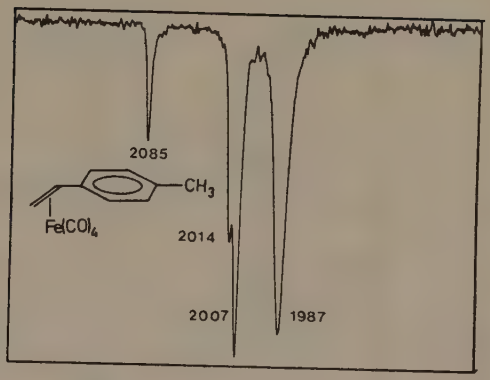


Abb. 6: IR-Spektrum von 11b (C≡O-Bereich gespreizt, cm^{-1}) in Heptan/Heptan

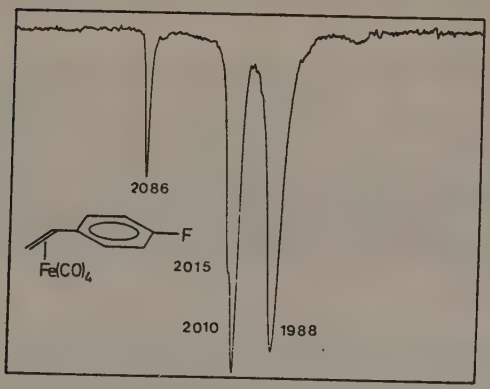


Abb. 7: IR-Spektrum von 11e (C≡O-Bereich gespreizt, cm^{-1}) in Heptan/Heptan

Tabelle 1: Olefin-Tetracarbonyleisenkomplexe 11a - e und 14

Komplex Nr.	p-R	Ausbeute (%)[a]	Zersetzungsp. (°C)	Formel	Analyse Gef.(ber.) (%) C	H
11a	H	64 93[b]	12	-	-	-
11b	CH_3	60	49	$C_{13}H_{10}FeO_4$	54,3 (54,58)	3,4 (3,52)
11c	OCH_3	38	55	$C_{13}H_{10}FeO_5$	51,0 (51,69)	3,4 (3,34)
11d	Cl	51	41	$C_{12}H_7ClFeO_4$	46,1 (47,03)	2,3 (2,3)
11e	F	40	20	$C_{12}H_7FFeO_4$	49,1 (49,7)	2,3 (2,43)
14	-	40	-	$C_{10}H_{12}FeO_4$	-	-

a) Bezogen auf eingesetztes Styrol; umkristallisierter Komplex

b) Styrol als Lösungsmittel; bezogen auf eingesetztes $Fe_2(CO)_9$

Im Massenspektrum treten bei den Komplexen 11a - e Molekül-Ionenpeaks (M^+) und Fragmente, die durch Verlust jeweils einer CO-Gruppe entstehen, auf. Nach Abspaltung von 3CO-Einheiten wird die Isotopenverteilung von Eisen und Kohlenstoff (^{54}Fe, ^{56}Fe, ^{57}Fe, ^{12}C und ^{13}C) sichtbar, im Falle von 11d treten ebenfalls Isotopenpeaks für Chlor (^{37}Cl und ^{35}Cl) auf. (s. exp. Teil).

Die ^1H-NMR-Daten der Komplexe und Liganden werden in Tabelle 2 zusammengefaßt und verglichen. Die Absorption der olefinischen Protonen verschiebt sich als Folge der Komplexierung zu höherem Feld. Die erhöhte diamagnetische Abschirmung am Kernort rührt sehr wahrscheinlich von Elektronenkreisströmen

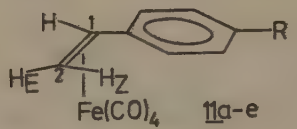
Tabelle 2: ^{1}H-NMR-Spektrum der Olefin-Tetracarbonyleisen-Komplexe

Komplex		(C≡O)[a] cm^{-1}	^{1}H-NMR-Resonanzen ((ppm))[b,c] R	Arom.	H_1	H_{2Z}	H_{2E}	Kopplungskonstanten (J(Hz)) JH_1H_{2Z}	JH_1H_{2E}	$JH_{2E}H_{2Z}$
11a	A_{1eq}	2086								
	A_{1ax}	2015		7,13(bs)	4,56	3,14	2,68	12,83	8,38	2,40
	B_{2ax}	2009								
	B_{2eq}	1986			(6,63)	(5,63)	(5,11)	(17,56)	(10,90)	(1,09)
11b		2085								
		2014	2,17(bs)	6,98(bs)	4,51	3,18	2,70	12,65	8,50	2,50
		2007								
		1987			(6,57)	(5,56)	(5,03)	(17,58)	(10,90)	(1,11)
11c		2084								
		2013	3,72(s)	7,08(d),	4,63	3,17	2,69	13,0	8,40	2,50
		2007		6,67(d;8,5)						
		1985			(6,56)	(5,48)	(4,99)	(17,55)	(10,89)	(1,12)
11d		2087								
		2016		7,08(bs)	4,48	3,07	2,67	12,68	8,47	2,50
		2012								
		1991			(6,58)	(5,61)	(5,15)	(17,56)	(10,89)	(0,87)
11e		2086								
		2015		7,27-6,67(m)	4,51	3,06	2,65	12,79	8,45	2,50
		2010								
		1988			(6,59)	(5,55)	5,10	(17,56)	(10,93)	(0,93)
14		2080								
		2005	1,04(bs) $(CH_3)_3C$, 3,51(x-Teil, H, J_{AX}=8,5 und J_{BX}=13,5 Hz), 2,45 (AB-Teil, 2H, J_{AB}=1,5 Hz)							
		2001								
		1982,2								

a) In Heptan b) In $CDCl_3$ bei -30°C, TMS (0.00) als interner Standard u. Lock Signal

c) Die Werte in Klammern beziehen sich auf freies Styrol in CCl_4 gemessen.[32]

um das Metallatom oder die CO-Liganden her, da bei Olefinkomplexen des Ag^{I} und Pt^{II} keine vergleichbaren Verschiebungen beobachtet wurden.[1,31]



11a-e

H_1 ist um etwa 2 ppm, H_{2Z} und H_{2E} sind um etwa 2,4 ppm zu höherem Feld verschoben. Die Auswertung der Vinylprotonen (ABX nach erster Ordnung)[79] wurde durch die Spektrensimulation (Linienformanalyse mit dem NMRCAL-Programm des Nicolet 1080-Computers Nicolet Instrument Corp.) bestätigt.[+)] Eine Entscheidung über die Vorzeichen der Kopplung war nicht möglich.

Im Vergleich zum freien Liganden wurde in den Komplexen 11a - e eine signifikant kleinere cis (77 - 78 %) bzw. trans-Kopplung (72 - 74 %) beobachtet, während die geminale Kopplung um den Faktor 2,2 - 2,9 zunahm (vgl. Tab. 2).

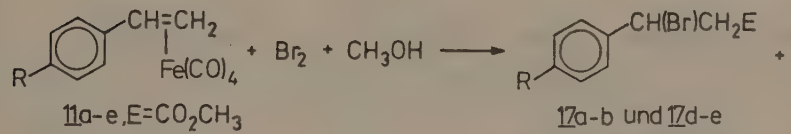
Dieser Befund könnte als eine Aufweitung der C=C-Doppelbindung gedeutet werden. Hinweise für diese Interpretation ergeben sich aus röntgenographischen Untersuchungen einer Reihe von Tetracarbonyleisen-Komplexe.[1,29,30] Eine andere alternative Deutung wäre eine partielle Umhybridisierung[1] an C_1 und $C_2(sp^2 \rightarrow sp^3)$.

[+)] Ich danke Herrn Priv. Doz. Dr. E. Schmidt für die Spektrensimulation

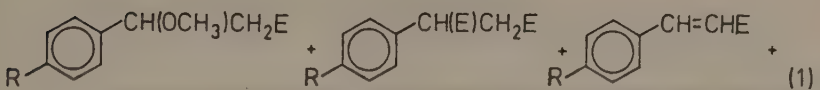
2.2 Reaktionen von Olefintetracarbonyleisen-Komplexen mit Brom[27]

Um den Einfluß der p-Substituenten auf die Insertionsprodukte zu prüfen, wurden die Komplexe 11a - e bei 0°C in Methanol/Dichlormethan (81 : 19) gelöst und auf -78°C gekühlt. Anschließend wurde jeweils 2,2 Molequivalent Brom zugetropft.

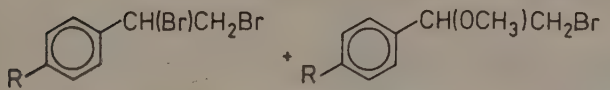
Nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemischs erhielt man folgende Produkte (Gl.1)



11a-e, E=CO_2CH_3 17a-b und 17d-e

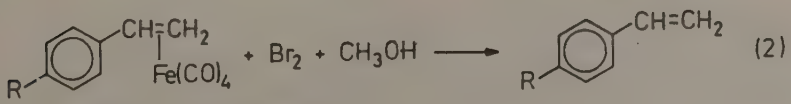


18a-e 19a-e 20c und 20d



21a-b und 21d-e 22a-e

Setzt man aber 0,9 bzw. 1 Molequivalent Brom um, so erhielten wir Ausgangssubstanz 11 und freigesetztes Styrol 12 bzw. nur freigesetztes Styrol 12 (Gleichung 2)



1mol 1mol

Erst bei 1,5 Molequivalentem Brom konnte die Bildung der Insertionsprodukte nachgewiesen werden(s. Tab. 3).

Nimmt man an, daß nach der Reaktion das Eisen als Eisen (III) vorliegt, dann sind zur stöchimetrischen Bildung der Produkte 17a - e bis 22a - e jeweils 2,5 Molequivalent Brom notwendig (Gl. 3).
Wenn das Eisen (II) als Endprodukt vorliegt, dann benötigt man nur 2 Molequivalent Brom.

$$(ArCH{=}CH_2)(CO)_4Fe(0) + 2.5Br_2 + 2CH_3OH \longrightarrow FeBr_3 + 3CO$$

$$2HBr + ArCH(OCH_3)CH_2CO_2CH_3 \qquad (3)$$

$$(Ar{=}p\text{-}RC_6H_4{:}\ R{=}H\ ,\ CH_3\ ,\ OCH_3\ ,\ Cl\ ,\ F)$$

Nach der Umsetzung wurden die Reaktionsprodukte an neutralem Kieselgel durch Säulenchromatographie mit geeigneten Eluierungsmitteln aufgetrennt (s. exp. Teil) und die Ausbeute der einzelnen Verbindungen bestimmt werden.
Die Produktverteilung ist in Tabelle 4 zusammengefaßt.
Dabei entstehen die Verbindung 20c und 20d während der chromatographischen Auftrennung durch HBr-Eliminierung[64] aus 17c und 17d.

An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, daß die Insertionsprodukte 17a - e bis 19a - e formal durch eine Reaktion von Brom mit dem freien Liganden in Gegenwart von $Fe(CO)_5$ 16 bzw. CO entstanden sein könnte.

Tabelle 3: Umsetzung von 11b mit verschiedenen Br_2-Mengen in Methanol unter CO-Atmosphäre

11b	2.77 m Br_2-Lsg. in CCl_4	Molverhältnisse CH_3OH/CH_2Cl_2 ml	Ausbeute g	11b %	12b %	17b %	18b %	19b %	21b %	22b %
1g(3,5 mmol)	1,14 ml (0,5g Br_2, 3,15mmol)	1:0,9	50/15	0,78	33	67	-	-	-	-	-
1g(3,5 mmol)	1,26ml (0,56g Br_2, 3,5 mmol)	1:1,0	50/15	0,35	-	100	-	-	-	-	-
1g(3,5 mmol)	1,89ml (0,84g Br_2, 5,24mmol)	1:1,5	50/15	0,63	-	40	-	6,8	10,3	7,2	36,5
1g(3,5 mmol)	2,27ml (1g Br_2, 6,3 mmol)	1:1,5	50/15	0,56	-	12,7	-	14,2	9,7	17	46,5
1g(3,5 mmol)	2,65ml (1,17g Br_2, 7,34mmol)	1:2,1	50/15	0,72	-	-	10	23	19,7	7,4	40,2
1g(3,5 mmol)	3,3 ml (1,46 ml Br_2, 9,1 mmol)	1:2,6	50/15	1,1	-	-	8.4	27	23	10,1	28,4

Die Produktverteilung % wurde aus den ^{1}H-NMR-Spektren bestimmt

Tabelle 4: Umsetzung von 11a - e jeweils mit 2,2 mol Brom

	11a %	11b %	11c %	11d %	11e %
17a - e	13,7	5,6	-	5,0	6,2
18a - e	15,4	18,0	29,1	18,7	15,0
19a - e	22,6	15,3	11,0	19,7	17,0
20a - e	-	-	2,0	1,2	-
21a - e	12,5	6,8	-	9,4	10,2
22a - e	30,3	21,3	36,5	17,2	26,0

Produktverteilung % bezogen auf eingesetzten Ausgangskomplex

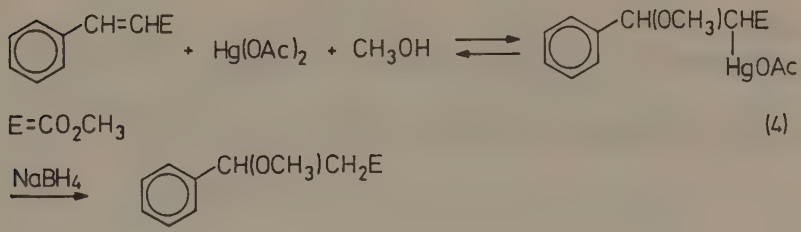
16 u. CO könnten sich bei der Oxidation des Komplexes gebildet haben und so eine Insertionsreaktion vortäuschen.

Um dieses auszuschließen, wurde eine Lösung von 16 und Styrol in Methanol unter gleichen Reaktionsbedingungen mit 2,2 mol Brom umgesetzt. Dabei konnten keine Insertionsprodukte beobachtet werden.

Auch hatte die Verwendung von CO anstelle von Ar als Schutzgas keinen Einfluß auf die Produktverteilung (s. exp. Teil).

Für die neun, nicht in der Literatur beschriebenen Verbindungen (17b, 17d - e, 18b - e, 22b u. 22e) liegen befriedigende Elementaranalysen und ^{1}H-NMR- u. IR-Spektren vor (Abb. 8 - 13). Vergleichsproben der Verbindungen 21a - e und 22a - e wurden durch Reaktionen der Styrole 11a - e mit Brom in CCl_4 bzw. Methanol erhalten (s. exp. Teil).

Durch Methoxymercurierung[33] der Zimtsäuremethylester in Methanol konnten die Methoxyester 18 analog Gl. 4 hergestellt werden.



(4)

P-substituierte Phenylbernsteinsäuredimethylester 19a- d können aus der Umsetzung von $PdCl_2/HgCl_2$ mit p-substituierten Styrolen 12a - d in Methanol unter CO-Druck hergestellt werden.[25]

Die Substituenten (R = H, CH_3, OCH_3, Cl, F) haben einen geringen Einfluß auf die chemische Verschiebung der Insertionsprodukte 17 - 19 und der Produkte 21 - 22 im ^{1}H-NMR-Spektrum (Tab. 5). Die IR-Daten unterscheiden sich kaum voneinander, im folgenden sollen nur die spektroskopischen Daten von (R = F) 17e - 19e einzeln diskutiert werden.

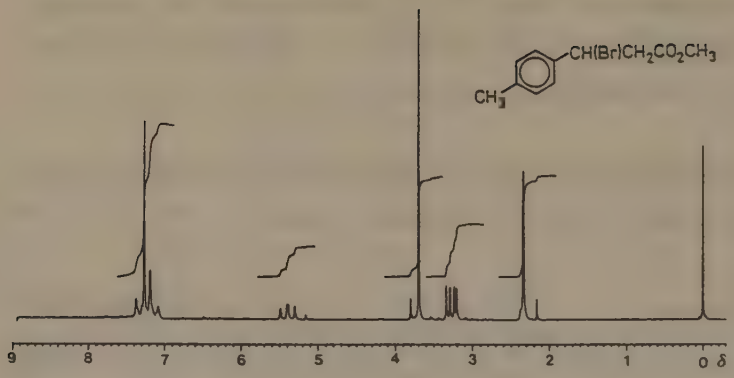


Abb. 8: ^{1}H-NMR-Spektrum (80 MHz, $CDCl_3$, rel. TMS) von 17b

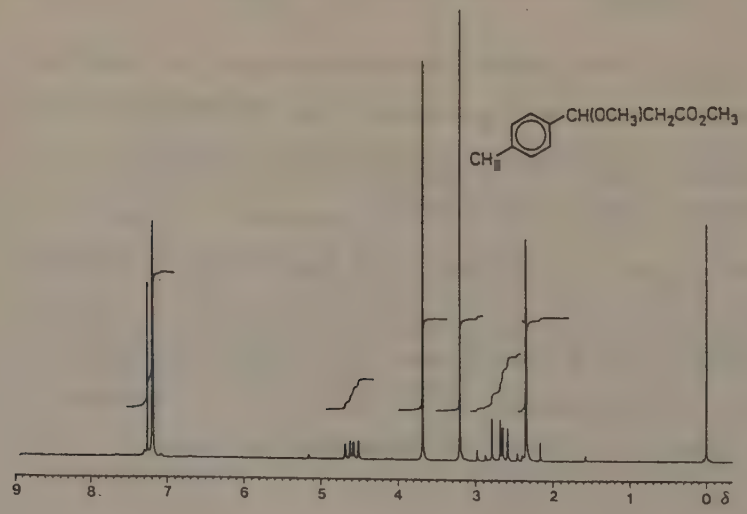


Abb. 9: ^{1}H-NMR-Spektrum (80 MHz, $CDCl_3$, rel. TMS) von 18b

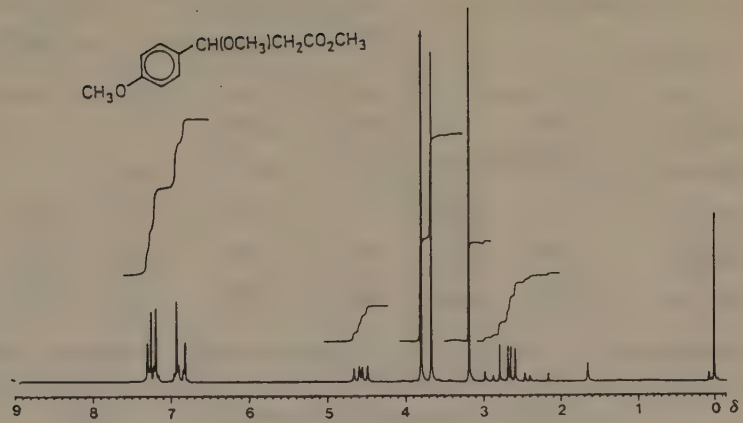


Abb. 10: ^{1}H-NMR-Spektrum (80 MHz, $CDCl_3$, rel. TMS) von 18c

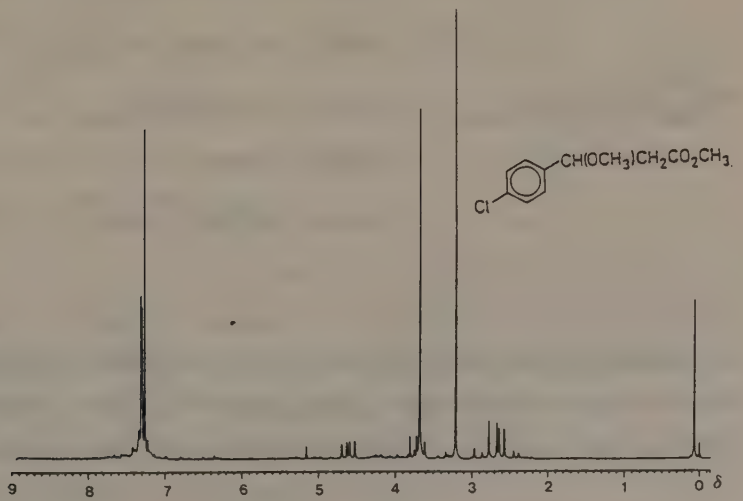


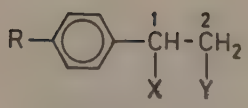
Abb. 11: ^{1}H-NMR-Spektrum (80 MHz, $CDCl_3$, rel.TMS) von 18d

Tabelle 5: ^{1}H-NMR-Daten der Produkte

Verbindungen	X	Y	(ppm)[a,b,c] H_1	2H(2)	X	Y
21a-21e	Br	Br	5,06	3,98	-	-
22a-22e	OCH_3	Br	4,34	3,42	3,26	-
17a-17e	Br	CO_2CH_3	5,35	3,24	-	3,64
18a-18e	OCH_3	CO_2CH_3	4,58	2,65	3,18	3,65
19a-19e	CO_2CH_3	CO_2CH_3	4,02	2,87	3,61	3,61

a) In $CDCl_3$ bei 30°C b) Mittelwert für die einzelnen Verbindungen, maximale Abweichung ± 0,04 ppm

c) ABX-System für H_1 und $2H_2$: Zuordnung nach erster Ordnung.



17a-e: X=Br , Y=CO_2CH_3

18a-e: X= OCH_3 , Y=CO_2CH_3

19a-e: X=Y=CO_2CH_3

21a-e: X=Y=Br

22a-e: X= OCH_3 , Y=Br

Die Verbindung 17e zeigt im ^{1}H-NMR-Spektrum bei δ = 3,7 ppm ein Singulett, das der Estergruppe zugeordnet wird. Das H_1 und die $2H_2$-Protonen absorbieren bei δ = 5,40 bzw. 3,25 ppm als ein ABX-Spin-System mit der Kopplungs-

konstante J_{AB} = 15 Hz u. $J_{AX} = J_{BX}$ = 7,5 Hz. Die aromatische Einheit zeigt Resonanz bei δ = 7,05 und 7,38 ppm im AA'BB'-Aufspaltungsmuster (4H, p-FC_6H_4). Im IR-Spektrum zeigt sich die für Ester typische C=O-Valenzschwingung bei ν = 1755 cm^{-1} (s. exp. Teil).

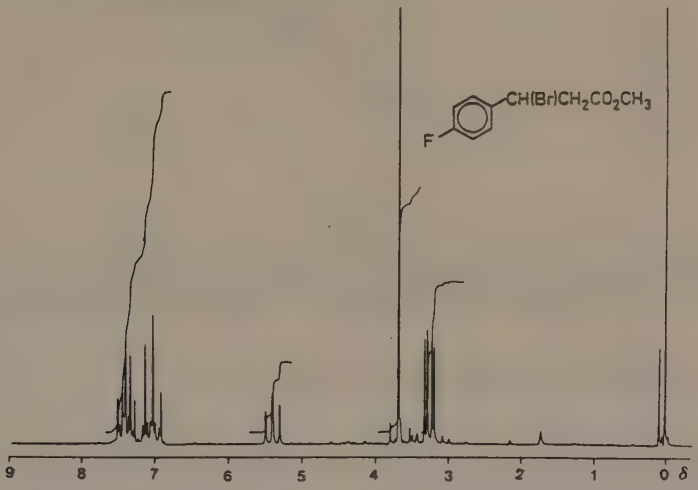


Abb. 12: ^{1}H-NMR-Spektrum (80 MHz, $CDCl_3$, rel. TMS) von 17e

Im Massenspektrum treten neben dem M^+-Peak ($\frac{m}{e}$=260/262) die Abspaltungspeaks von M^+-CO_2CH_3 ($\frac{m}{e}$=201) und M^+-Br ($\frac{m}{e}$=181) auf. Die Elementaranalyse stimmt mit der Erwartung überein.

Die Verbindung 18e zeigt im ^{1}H-NMR-Spektrum bei δ = 3,20 bzw. 3,68 ppm jeweils ein Singulett, das der OCH_3-Gruppe bzw. CO_2CH_3-Gruppe zugeordnet wird. Die H_1 und $2H_2$-Protonen treten bei δ = 4,60 bzw. 2,68 ppm als ein ABX-Spin mit der Kopplungskonstante J_{AB} = 14,3, J_{AX} = 5,3 und J_{BX} = 8,0 Hz auf. Der aromatische Teil absorbiert bei δ = 7,15 ppm als ein Multiplett mit vier Protonen (p-FC_6H_4).

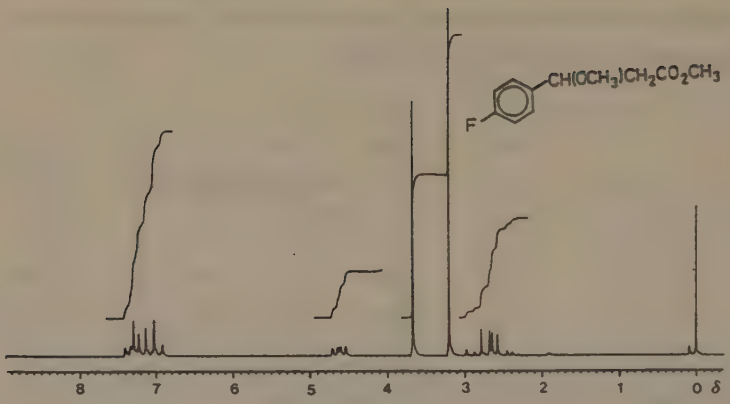


Abb. 13: ^{1}H-NMR-Spektrum (80 MHz, $CDCl_3$, rel. TMS) von 18e

Im IR-Spektrum treten die für Ester typische C=O-Valenzschwingung bei ν = 1755 cm^{-1} und OCH_3-Valenzschwingung bei ν = 2940 cm^{-1} auf. Im Massenspektrum treten ein Molekül-Ionenpeak ($\frac{m}{e}$=212) und eine Fragmentpeak M^+-$CH_2CO_2CH_3$($\frac{m}{e}$=139) auf (s. exp. Teil). Die Elementaranalyse liefert befriedigende Ergebnisse.

Die Substanz 19e zeigt im ^{1}H-NMR-Spektrum bei δ = 3,65 ppm ein Singulett, das zwei magnetisch equivalenten Estergruppen zugeordnet wird. Das H_1- und die $2H_2$-Protonen absorbieren bei δ = 4,08 bzw. 2,92 ppm als ein ABX-Spin-System mit der Kopplungskonstante J_{AB} = 17, J_{AX} = 6 und J_{BX} = 9,6 Hz. Der aromatische Rest absorbiert bei δ = 7,1 ppm als Multiplett (4H, p-FC_6H_4). Das IR-Spektrum zeigt eine C=O-Valenzschwingung bei ν = 1753 cm^{-1} für die

Esterbande. Im Massenspektrum treten ein Molekülpeak ($\frac{m}{e}$=240) und $M^+-CO_2CH_3$ ($\frac{m}{e}$=181) usw. Wir erhielten auch für die Verbindung 19e eine gut übereinstimmende Elementaranalyse.

Für 20c und 20d taucht ein typisches AB-Spin-System mit Kopplungskonstante J_{AB}=16 Hz auf, wobei H_A und H_B deutlich zum tiefen Feld verschoben sind (s. exp. Teil). Wir erhielten für 20c und 20d gute Übereinstimmung bei der Elementaranalyse.

Die ^{1}H-NMR-Daten sind für die Verbindung von 17a - d bis 22a - d in Tabelle 5 zusammengefaßt. Die spektroskopischen und analytischen Daten sprechen für die angenommenen Strukturen der Substanzen 17a - d bis 22a - d.

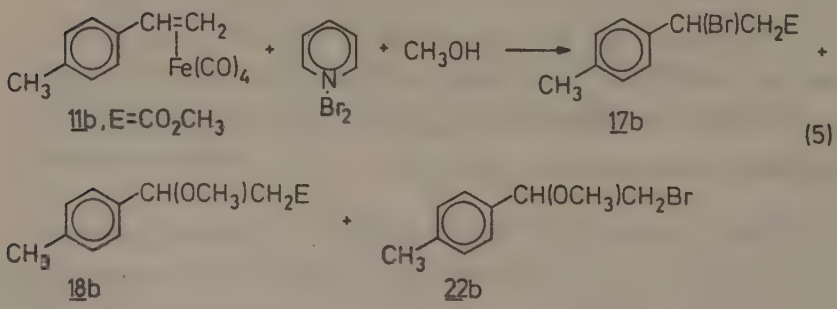
Bei der Produktanalyse (s. Tab. 4) aus jeweils zwei Versuchen je Komplex fanden wir keinen systematischen Einfluß der p-Substituenten auf die Insertionsprodukte. Die geringe Abweichung für die Produkte liegt innerhalb der Fehlergrenzen. Die Ausbeuten betrugen etwa 20 % für den Diester 19, 30 % für Brom- und Methoxyester (zusammen) 17, 18 und 35 % für Dibrom- und Methoxybromierungsprodukte 22, 21.[+)]

[+)] Die Ausbeuten sind bezogen auf den Ausgangskomplex

2.3 Einfluß der Oxidationsmittel auf die Produktverteilung

Die beobachtete Verteilung der Insertionsprodukte zeigt wie in Kap. 2.2 beschrieben, bei der Oxidation mit Brom keinen Substituenteneffekt. Nun soll im Hinblick auf die präparative Nutzung getestet werden, inwieweit andere Oxidationsmittel die Produktverteilung beeinflussen.

Die Umsetzung von Tetracarbonyl[η^2-p-methylstyrol] eisen(0) 11b mit 2,5 Molequivalenten N-Brompyridiniumbromid[34,35] unter gleichen Reaktionsbedingungen (Gl. 5) führte zur Bildung der Methoxyester 18b mit 36 %iger Ausbeute+) (18 % s. Tab. 4).
Die Ausbeute an Produkt 17b und 22b war mit der bei der Bromoxidation erhaltenen vergleichbar (3 % bzw. 27 %). Dagegen wurde die Bildung der beiden Produkte 19b und 21b vermißt (s. exp. Teil).



(5)

Wir machten auch Oxidationsreaktionen an 11b mit Ammoniumcernitrat $(NH_4)_2Ce^{IV}(NO_3)_6$.[13,34] Eine genaue eingewogene Menge Ammoniumcer(IV)-nitrat wurde in CH_3OH/CH_2Cl_2 (70/30) gelöst und auf -78°C gekühlt. An-

+) Ausbeute ist bezogen auf Ausgangskomplex 11b

schließend wurde bei 0°C der in 10 ml CH_2Cl_2 gelöste Komplex 11b langsam zugetropft. Wir stellten fest, daß man mit weniger als 3,2 mol Ce^{IV} aus der Umsetzung in Methanol nur freigesetztes p-Methylstyrol 12b erhielt. Dagegen erhielt man durch Einsatz von mehr als 3,2 mol Ce^{IV} optimale Ausbeute an gewünschten CO-Einschiebungsprodukten (s. Tab. 6).
Unter der Annahme, daß nach der Reaktion das Eisen als Eisen (III) vorliegt, braucht man zur stöchimetrischen Bildung der Produkte jeweils 5 mol Ammoniumcernitrat (Gl. 6).

$$\underset{\underline{11}b\ ,\ E=CO_2CH_3}{(p\text{-}CH_3C_6H_4CH{=}CH_2)(CO)_4Fe(0)} + 5Ce^{IV}(NO_3)_4 + 2CH_3OH \longrightarrow$$

$$Fe(NO_3)_3 + 5Ce^{III}(NO_3)_3 + 2HNO_3 + 3CO + \underset{\underline{18}b}{p\text{-}CH_3C_6H_4CH(OCH_3)CH_2E} \qquad (6)$$

Die Reaktiontsbedingungen und Produktverteilung sind in Tabelle 6 zusammengefaßt. Zusätzlich erhielten wir die Verbindung 23b, die im ^{1}H-NMR-Spektrum bei δ = 3,73 bzw. 2,34 ppm jeweils ein Singulett zeigt, die der CO_2CH_3-Gruppe und der para-ständigen CH_3-Gruppe zugeordnet werden. Das H_1- und die $2H_2$-Protonen absorbieren bei δ = 6,27 bzw. 2,90 ppm als ein ABX-Spin-System, die aromatischen Protonen treten bei δ = 7,25 ppm als ein breites Singulett auf. Im IR-Spektrum treten neben der für den Ester typischen C=O-Valenzschwingung bei ν = 1742 cm^{-1} auch für die $CONO_2$-Gruppe typische Banden bei ν = 1645 (s), 1265 (s) und 1280 (s) cm^{-1} auf. Der Verbindung wurde aufgrund der spektroskopischen Daten die Struktur des 3-(4-Methylphenyl)-3-nitratopropionsäuremethylester 23b zugewiesen.

Tabelle 6: Oxidationsreaktionen von 11b mit $(NH_4)_2Ce^{IV}(NO_3)_6$ in Methanol

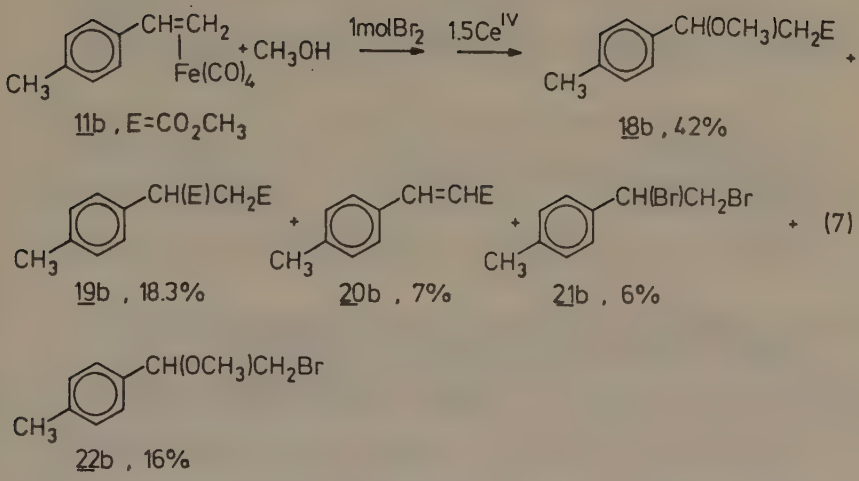
11b	$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ mmol	Molverhältnisse	CH_3OH/CH_2Cl_2 ml	Ausbeute g	12b %	18b %	23b %
3,486 mmol	8,74	1:2,5	60:15	0,31	75	-	-
"	9,44	1:2,7	60:15	0,34	82	-	-
"	11,2	1:3,2	60:15	0,36	63	5,3	7
1,748 mmol	10,5	1:6	50:15	0,311	14,5	43	41,4

Die Ausbeuten % sind bezogen auf Ausgangssubstanz 11b

Wir stellten auch fest, daß man mit einer "gemischten Oxidation" erfolgreich CO-Insertionsreaktionen durchführen kann. Dafür wurde der Komplex 11b zuerst in CH_3OH/CH_2Cl_2 (81/19) gelöst, auf -78°C gekühlt und die Lösung mit einem Molequivalent Brom versetzt.

Anschließend wurde eine Lösung von 1,5 mol Ce^{IV} ($\varepsilon_0 Ce^{IV}/Ce^{III}$:1,28)[36] in 5 ml CH_2Cl_2 zugegeben. Bei Zugabe von einem Molequivalent Brom findet wahrscheinlich eine oxidative Addition an das Metallatom statt unter Ausbildung eines σ-Alkyleisentetracarbonylkomplexes analog zur Verbindung 6, in dem das Metallatom mit der formalen Ladung (II) vorliegt.
Eine weitere Oxidation des Eisens durch das Ce^{IV}-Atom liefert dann die obigen Insertionsprodukte (Gl. 7).

Diese Oxidationsreaktion mit gemischten Oxidationsmitteln zeigt, daß das Metallatom mit formaler Ladung (III) vorliegen muß, um eine CO-Insertionsreaktion einzugehen.



11b , E=CO_2CH_3 18b , 42%

19b , 18.3% 20b , 7% 21b , 6% (7)

22b , 16%

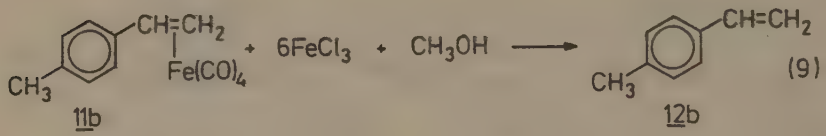
18b kann in einer "gemischten Oxidation" selektiv gesteigert werden, während 19b analog zur Oxidationsreaktion mit 2,2 mol Brom gebildet wird (vgl. Gl. 7 und Tab. 4).

Versuche, ausgehend von Tetracarbonyl[η^2-p-methylstyrol] eisen(0) 11b mit 3,2 Molequivalenten $CuCl_2$ in Methanol bei tiefer Temperatur die Insertionsprodukte zu erhalten[34], führten nicht zum Ziel.
Auch eine Erhöhung der $CuCl_2$-Mengen über den stöchiometrischen Bedarf (5 Molequivalent) hinaus, erbrachte keine Änderung der Ergebnisse (Gl. 8)

$$5CuCl_2 + \underset{\underline{11b}}{(p\text{-}CH_3C_6H_4CH{=}CH_2)(CO)_4Fe(0)} + 2CH_3OH \xrightarrow{\times} FeCl_3 + \quad (8)$$

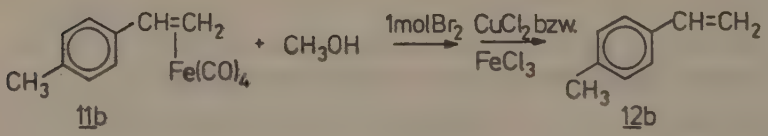
$$5CuCl + 2HCl + 3CO + \underset{\underline{18b}}{p\text{-}CH_3C_6H_4CH(OCH_3)CH_2CO_2CH_3}$$

Obwohl das Oxidationspotential des $CuCl_2$($\varepsilon_o Cu^{II}/Cu^{I}$: 0,15)[36] ausreichen sollte, um das Eisen $Fe^0 \rightarrow Fe^{2+}$(ε_o Fe/Fe^{2+} : -0,41)[36] zu oxidieren, findet keine Insertionsprodukte sondern nur freigesetztes Styrol (Gl. 9).

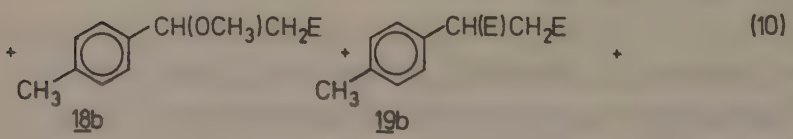


11b 12b (9)

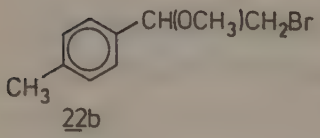
Auch bei Verwendung von 3,3 Molequivalent bzw. 6 Molequivalent $FeCl_3$ ($\varepsilon_o Fe^{II}/Fe^{III}$: 0,76)[36], das etwa fünfmal elektropositiver als $CuCl_2$ ist, lassen sich außer freigesetztem Styrol keine weiteren Produkte erkennen.



11b 12b



18b 19b (10)



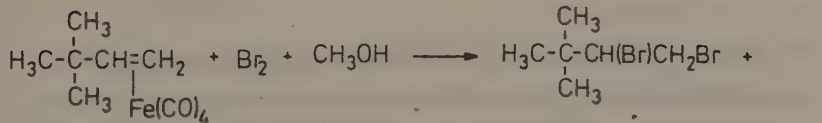
22b

Oxid. mittel	12b [%]	18b [%]	19b [%]	22b [%]
$CuCl_2$	60	11.5	4.8	4.4
$FeCl_3$	57	14.2	14.7	7

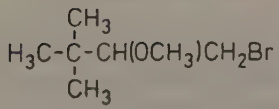
Offensichtlich sind sterische Effekte dafür verantwortlich zu machen. Erwähnenswert ist, daß eine "gemischte Oxidation" (1 mol Brom und 3,6 mol $CuCl_2$ bzw. 2 mol $FeCl_3$) unter gleichen Reaktionsbedingungen wiederum Insertionsprodukte liefert. Es kann angenommen werden, daß das Metallatom mit einem Molequivalenten Brom die formale Ladung (+II) annnimmt, eine weitere Oxidation von Fe(II) in Fe(III) durch das ebenfalls zugesetzte $CuCl_2$ oder $FeCl_3$ zu den beobachteten Insertionsprodukten führt (Gl. 10).

2.4. Oxidativer Abbau von unterschiedlich substituierten Olefintetracarbonyleisen-Komplexen

Weitere Oxidationsreaktionen wurden mit unterschiedlich substituierten Olefintetracarbonyleisen-Komplexen 14, 26 und 29 und 2,5 Molequivalent Brom in Methanol unter gleichen Reaktionsbedingungen wie oben durchgeführt. Die Umsetzung von Tetracarbonyl[η^2-3,3-dimethyl-1-buten]eisen(0) 14 mit 2,5 Molequivalenten Brom in Methanol lieferte nach dem ^{1}H-NMR-Spektrum des Rohgemisches nur das Bromierungsprodukt 24 und das Methoxybromierungsprodukt 25 des organischen Liganden (Gl. 11)



(11)



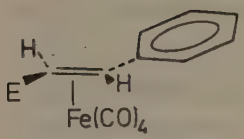
25

Die beiden Verbindungen 24 und 25 wurden mit authentischen Produkten aus der Umsetzung von 3,3-Dimethyl-1-buten mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff bzw. in Methanol verglichen. Für das Ausbleiben der Insertionsprodukte kann der sterische Effekt der t-Butylgruppe verantwortlich gemacht werden. Im Gegensatz zu unseren Beobachtungen lieferten Palladium-II-katalysierte Umsetzungen[23] von 3,3-Dimethyl-1-buten in Methanol unter 3 Atm. CO bei RT t-Butylbernsteinsäuredimethylester mit einer 70 % igen und 4,4-Dimethyl-,3-methoxypentansäuremethylester mit einer 30 %igen Ausbeute. Die besonders gute Ausbildung des t-Butylbernsteinsäuredimethylester wird mit der hohen Spannungsenergie des t-Butylethylen erklärt, mit der Ausbildung der Insertionsprodukte über einen π-Olefin-Palladium-Komplex wird die Spannungsenergie (3 - 7 kcal/mol) des Olefins freigesetzt.[23]

Zwei andere Beispiele, bei denen sterische Effekte nur eine kleine Rolle spielen sollten, wurden im Hinblick auf die Bildung der Insertionsprodukte untersucht. Die Umsetzung von Tetracarbony[η^2-trans-zimtsäuremethylester] eisen(0) 26[+)] mit 2,5 Molequivalenten Brom führten unter gleichen Reaktionsbedingungen nicht zu den gewünschten Insertionsprodukten, sondern man erhielt nur die Produkte der Dibromaddition bzw. Methoxybromierung des organischen Liganden (Gl. 12).

Die beiden Verbindungen 27 und 28 wurden auch aus der Umsetzung von trans-Zimtsäuremethylester und Brom in Tetrachlorkohlenstoff bzw. Methanol gewonnen und die spektroskopischen Daten (^{1}H-NMR und IR) der Rohgemische verglichen.

[+)] Die cis/trans-Isomerisierung von Zimtsäuremethylester[37] und die Darstellung des Tetracarbonyleisenkomplexes 26 sind in Literatur[1] beschrieben



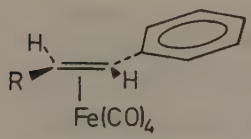
+ CH_3OH + Br_2 ⟶ $C_6H_5CH(Br)CHBrE$

26 , $E=CO_2CH_3$ 27 (12)

+ $C_6H_5CH(OCH_3)CHBrE$

28

Eine analoge Umsetzung von Tetracarbonyl[$_n^2$-trans-benzalaceton]eisen(0) 29[+)] mit Brom führte ebenfalls nicht zu den gewünschten Insertionsprodukten, man erhielt wiederum nur das Produkt der Bromaddition 30 und der Methoxybromierung 31 des organischen Liganden (Gl. 13).



+ CH_3OH + Br_2 ⟶ $C_6H_5CH(Br)CHBrR$

29 R= $-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$ 30 (13)

+ $C_6H_5CH(OCH_3)CHBrR$

31

Die Identifizierung der Verbindung 30 und 31 erfolgte durch Vergleich mit authentischen Proben.

Da wir mit den Styrol-Komplexen 11a - e größere Mengen an Insertionsprodukten erhielten, können im Falle des Tetracarbonyl[$_n^2$-trans-benzalaceton

+) Die Darstellung von Komplex 29 ist in der Literatur[38] beschrieben

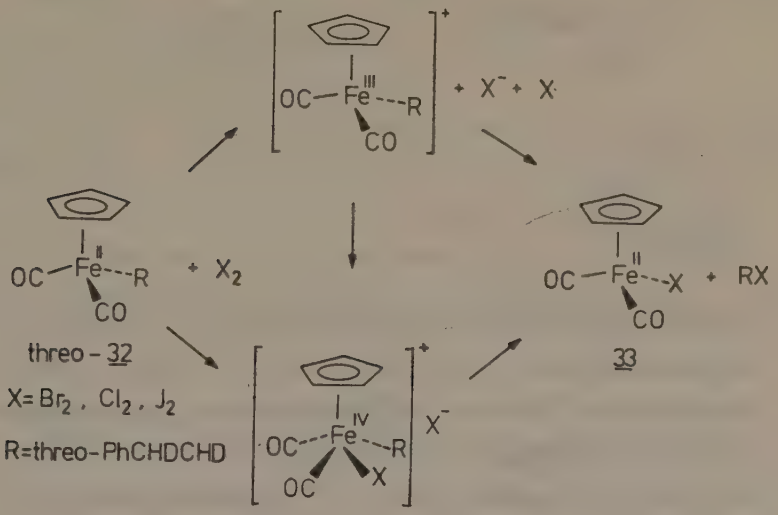
bzw. trans-zimtsäuremethylester]eisen(0)-Komplexes 29 bzw. 26 keine sterischen Effekte, sondern eher elektronische Effekte für das Ausbleiben der CO-Insertionsprodukte verantwortlich gemacht werden.

Stille[23] konnte bei Palladium-II-katalysierten CO-Insertionsreaktionen durch Zusatz von $NaHCO_3$ bzw. CH_3CO_2Na den Anteil an Insertionsprodukten erhöhen. Auch wir versuchten bei der Carbonylierungsreaktion des Komplexes 11a die Ausbeute an 17a, 18a und 19a durch die Anwesenheit dieser carbonylhaltigen Basen zu erhöhen. Hierzu wurde bei 0°C 11a zu einer gerührten Mischung aus feingepulvertem Natriumhydrogencarbonat bzw. Natriumacetat in Methanol/Dichlormethan zugegeben, auf -78°C gekühlt und mit 2,2-Molequivalenten Brom versetzt.
Wir stellen nach der Aufarbeitung der Reaktion fest, daß der Anteil der Insertionsprodukte deutlich abnahm.
Dagegen stieg der Anteil des Methoxybromierungsproduktes 22a von 30 % auf 50 % (s. exp. Teil).
Wahrscheinlich ist der Tetracarbonyl[η^2-styrol]eisen(0) Komplex gegen solche Basen wie $NaHCO_3$ oder NaOAc nicht beständig, so daß ein Teil des Komplexes vor der CO-Einschiebungsreaktion degradiert wird. Der erhöhte Anteil von α-Methoxy-β-bromstyrol 22a in der Reaktionsmischung kann als Folgeprodukt der Degradierung verstanden werden.

2.5 Interpretation der Ergebnisse für die Abbaureaktion der Olefintetracarbonyleisen-Komplexe [27]

Die Bildung der Produkte der Bromierung und Methoxybromierung kann zum Teil aus freigesetztem acyclischen Olefin entstehen, da die Komplexe in Lösung nicht so beständig wie im Kristallzustand sind, oder ein Teil der π-Komplexe 34 und σ-Alkylkomplexe 35 analog zum σ-Alkylkomplex von cis-Dichlorethylen 6

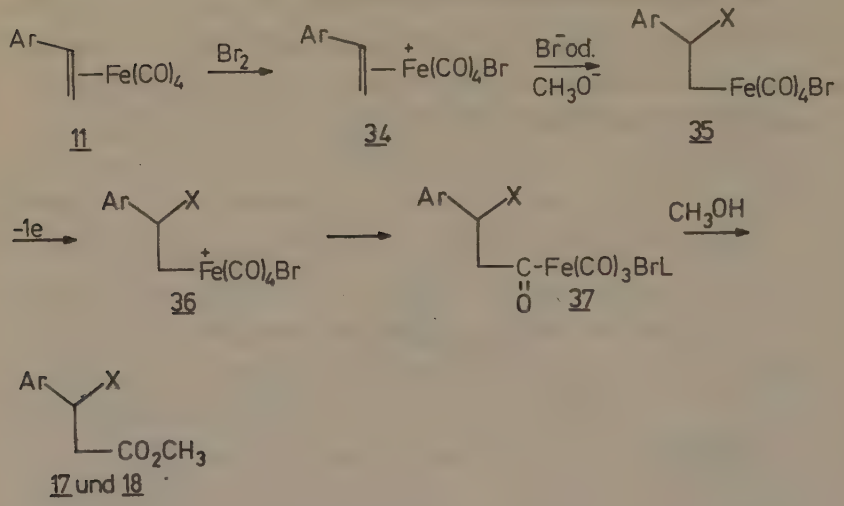
Slack et al.[15] stellten bei der Reaktion zwischen threo-PhCHDCHDFe(CO)$_2$(η^5-C_5H_5) 32 und verschiedenen Halogenen (Br_2,J_2,Cl_2) fest, daß das Metallatom aufgrund seiner nichtbindenden und energetisch höher liegenden Orbitale zuerst oxidiert wird und dann ein nukleophiler Angriff von den Rückseiten des Metallatoms[18,19] her erfolgt, wie das Beispiel thero-32 zeigt.



Der σ-Alkylkomplex 35 bildet analog zur Verbindung 32 zuerst durch Einelektronenoxidation den Komplex 36, der mit Halogen oder Methanol nach Schema 1 weiter reagieren konnte.

Für die Bildung der Monocarbonylierungsprodukte 17 und 18 schlagen wir den in Schema 1 skizzierten Weg über den spektroskopisch beobachteten Komplex-Typ 35[11,12] vor.

Schema 1: Bildung der Produkte der Mono-Carbonylierung (Ar=p-RC_6H_4, R=H,CH_3, OH_3F, Cl; X=Br^-, OCH_3^-, L= OCH_3,Br)



Die Verbindung 34 ähnelt in der Struktur den stabilen (Dicarbonyl)(η^5-cyclopentadienyl)olefin eisen(II)-Komplexen. Die Verbindung 35 kann durch den Angriff von Br^- oder OCH_3^- an die Zwischenstufe 34 gebildet werden. Da wir bei der Umsetzung von Styrolkomplexen 11 mit einem Molequivalent Brom keine Insertionsprodukte, sondern nur freigesetztes Styrol 12 erhielten, muß das zweite Mol Brom für die Bildung der CO-Einschiebungsprodukte eine immense Bedeutung haben.

Wir vermuten, daß die Alkylwanderung (36 → 37) zur CO-Gruppe nach der Oxidation der Verbindung 35 abläuft. Diese Oxidation stellt demnach für den Reaktionsverlauf einen wichtigen Schritt dar.
Unsere Vermutung wird durch die Beobachtungen von Giering und Magnuson[39]

unterstützt. Sie stellten beim (η^5-C_5H_5)(L)(CO)Fe CH_3-Komplex (L = CO, PH_3P, ...) in Acetonitril oder Aceton fest, daß die Alkylwanderung zur Carbonylgruppe beim Eisen (formale Ladung +3) gegenüber dem Eisen (formale Ladung +2) 10^{11}-10^{12} mal schneller, bzw. um ΔG = 14-15 kcal/mol günstiger abläuft.

Dieser Mechanismus (36 → 37) steht auch im Einklang mit den Folgerungen aus den Oxidationsreaktionen an $(CO)_2(\eta^5$-$C_5H_5)$-Fe(II)-Komplexen mit σ-gebundener Alkyl-[18,34,39-42], Benzyl-[43,44] und 2-Phenylethylgruppe[44], wobei man die Oxidationen mit Halogenen (Br_2,J_2,Cl_2), O_2, $CuCl_2$,Ce^{IV}, $FeCl_3$ und elektrochemisch durchgeführt hat.

Der Alkylkohlenstoff am positivierten Fe-Atom (formale Ladung +3) muß gegen einen nukleophilen Angriff so aktiviert sein, daß es unter Bildung von 17 und 18 weiter reagieren kann (s. Schema 1). Ein eventueller Angriff eines Bromanions sollte ein Säurebromid liefern, welches unter den Reaktionsbedingungen allerdings schnell in den Ester übergeführt werden sollte.

$$Br_2 + 1e \longrightarrow Br^- + Br^{\cdot}$$
$$Br^{\cdot} + 1e \longrightarrow Br^- \qquad (14)$$

Die für die Carbonylierungsreaktion notwendige Ein- oder Zwei-Elektronenoxidation kann durch Brom ausgelöst werden (Gl. 14)[34,44]. Die leichte Wanderung der Alkylgruppe zur CO-Einheit im oxidierten Komplex (36 → 37) ist beim (Dicarbonyl)(η^5-cyclopentadienyl)eisenalkylkomplex so zu verstehen, daß die Rückbindung[34] im oxidierten Eisenatom zur Carbonylgruppe stark abnimmt. Damit wird die Elektronendichte am Carbonylkohlenstoff ver-

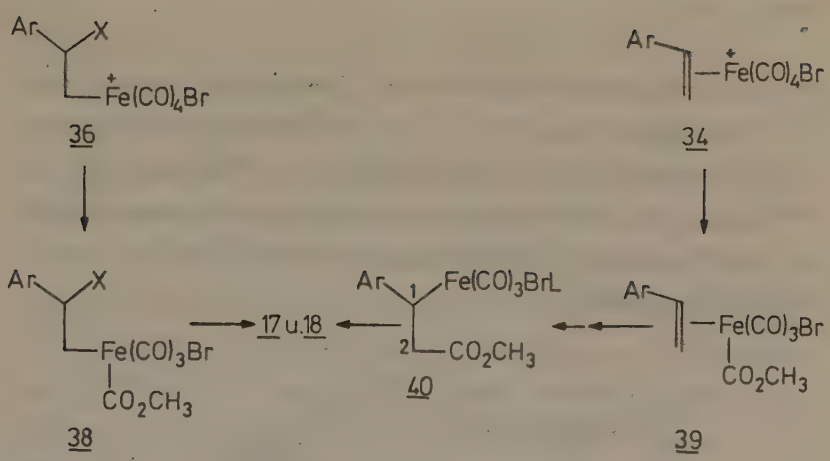
ringert und die Wanderungsbereitschaft der Alkylgruppe 10^{11}-10^{12}fach (ΔG = 14-15 kcal/mol)[39] erhöht.

Substituenten, wie Phenyl, Ester, Acethylrest und Chlor in 1,2-Stellung am Olefin können wie schon am Beispiel des 1,2-Dichlorethylens im σ-Alkylkomplex 6 besprochen, auf die CO-Insertion "desaktivierend" wirken und lassen Konkurrenzreaktionen zum Zuge kommen.[12,13,27]

Im Gegensatz zur Verbindung 6 beobachtete Collman et al. [45] eine schnelle Alkylwanderung im Komplex-Typ Alkyl$[Fe(CO)_4Na]$ und folgerte, daß die equatoriale CO-Gruppe in trigonal-bipyramidaler Anordnung, die Na^+ am Sauerstoff gebunden hat, weniger elektronenziehenden Effekt besitzt, als alle übrigen CO-Gruppen. Dadurch wird die Wanderungsbereitschaft der Alkylgruppe erhöht.

Für die Bildung der Monoinsertionsprodukte 17 und 18 ist ein anderer Mechanismus bei ähnlichen Komplexen diskutiert worden.[43] Da die Existenz der Metalloester des Eisens[46-52] und anderer Metalle[23,47,53-56] bekannt sind, könnte Methanol auch nukleophil an eine Carbonylgruppe im oxidierten Komplex 36 angreifen und so da Methoxycarbonylderivat 38 bilden. Anschließend erfolgt eine reduktive Eliminierung[43] von der Zwischenstufe 38 unter Bildung von 17 und 18 (s. Schema 2).

Ein Angriff von Methanol an 34 würde die Methoxycarbonyleisenverbindung 39 hervorbringen, nach Übertragung der Estergruppe an das Olefin und anschließendem nukleophilen Angriff von Methanol oder Halogen werden unter Abspaltung des Metallrestes die Monoinsertionsprodukte 17 und 18 gebildet. Ein analoger Mechanismus ist von Stille et al.[33] für Palladiumkomplexe vorgeschlagen worden.



Schema 2: Bildung der Ester aus Methoxycarbonylkomplexen

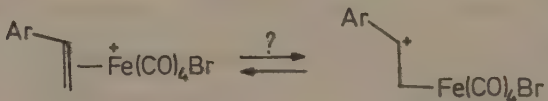
(L = Br^-, CH_3O^-, Ar = p-RC_6H_4)

Wir beobachten, daß die Umsetzung von Styrolkomplex 11 mit einem Moläquivalent Oxidationsmittel (Br_2) keine Insertionsprodukte lieferte. Deshalb können die Insertionsprodukte 17 und 18 nicht aus 34 (formale Ladung Fe^{2+})[39] und 39 (formale Ladung Fe^{2+}) gebildet werden, sondern erst nach der Oxidation des Metallatoms ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$) über die Verbindung (35 → 36 → 37) bzw. (39 → 40 →) entstehen. Die CO-Insertion bei Alkyleisenkomplexen mit formaler Ladung (+2) ist erwiesen.[18,57-60]

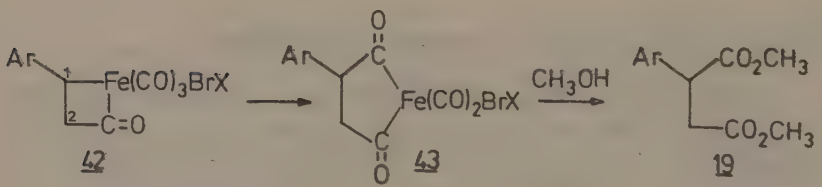
Sie findet aber unter drastischen Bedingungen (CO-Druck und höhere Temperatur)[57-60], unter Einwirkung von Lewis-Basen ($P(OME)_3$, $P(OPh)_3$, PMe_3, ...)[57,62,63] und bei gespannten Komplexen[60] statt, so daß diese Reaktionen

nicht mit denen in dieser Arbeit beschriebenen als Vergleich herangezogen werden sollen.

Bei der Bildung der Monoinsertionsprodukte 17 und 18 treten p-Substituenteneffekte kaum auf (vgl. Schema 1). Ein p-Substituenteneffekt sollte nur dann auftreten, wenn 34 im Gleichgewicht mit einem σ-Alkylkomplex 41 steht, so daß das auftretende benzylische Kation durch elektronenziehende bzw. elektronenliefernde p-Substituenten am Phenylring stabilisiert bzw. destabilisiert werden kann.



34 41



42 43 19

Schema 3: Bildung der Diesterprodukte 19 (X = OCH_3, Br
Ar = p-RC_6H_4, R = H,CH_3, OCH_3, Cl, F)

Ein Einfluß der p-Substitution auf die CO-Insertion bei der Bildung der Monoinsertionsprodukte wird nicht beobachtet, ein benzylisches Kation bzw. Partialladung daher ausgeschlossen.

Dagegen könnte ein p-Substituenteneffekt bei der Bildung der Diesterprodukte 19 auftreten, wenn diese durch nukleophilen Angriff am C_1-Atom der Verbindung 40 entstehen. Auch hier sollte aufgrund der bei der Substitution durchlaufenden Partialladung am Reaktionszentrum C_1 ein

p-Substituenteneffekt beobachtet werden.

Bei der radikalischen Addition (z.B. t-Butylradikal, bei -20°C) an Styrol mit einem benzylischen C_1-Atom als Reaktionszentrum beobachtet man kleine Substituenteneffekte, die auf eine geringe Partialladung zurückzuführen ist.[15] Reaktionen über Übergangszustände mit einer vollen positiven Ladung am benzylischen C_1-Atom als Reaktionszentrum, wie zum Beispiel die nach dem S_N1-Mechanismus ablaufende Solvolysereaktion an p-substituierten sek.[16]- bzw. tert.[17]-Benzylhalogeniden zeigen große Substituenteneffekte mit Beschleunigungsfaktoren von mehreren Zehnerpotenzen.
Bei der Bildung der Diester 19 haben wir keine systematische Beeinflussung durch die verschiedenen p-Substituenten beobachtet.
Hier tritt wahrscheinlich keine gravierende Partialladung auf. Es ist fraglich, ob die Diester 19 über die Stufe 39 → 40 ablaufen, ein Mechanismus über 42 → 43 (formale Ladung Fe^{4+}) ist weitaus plausibler.
Um einen weiteren Einblick in den Mechanismus der Carbonylierungsreaktion zu gewinnen, werden im folgenden Teil dieser Arbeit diverse Cycloalkenkomplexe untersucht.

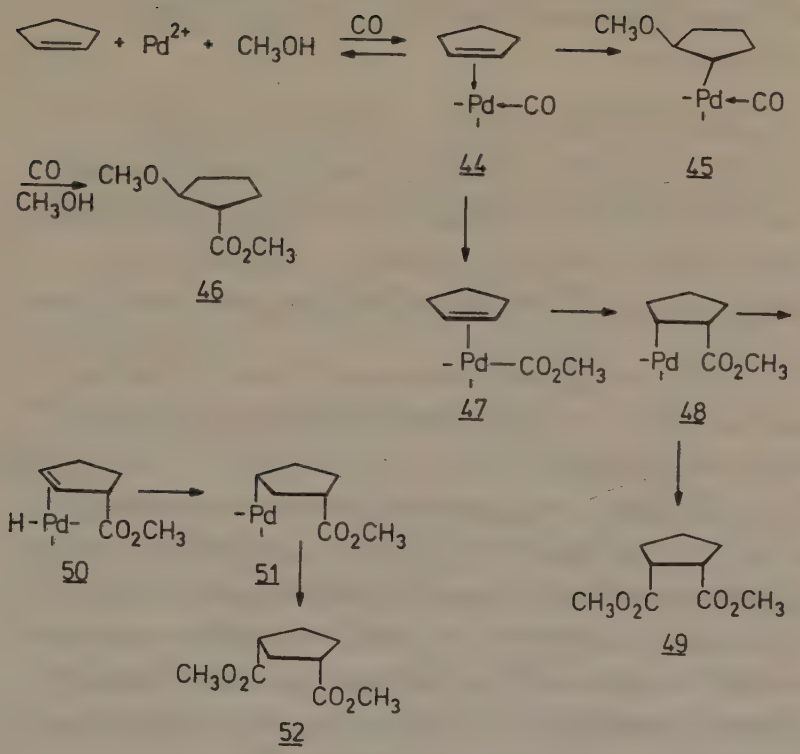
3. Oxidativer Abbau von Tetracarbonyl[η^2-cycloalken]eisen (0)-Komplexen

Cis und trans-Cycloheptan- bzw. Cyclooctan-1,2-dicarbonsäure-dimethylester kann auf klassischem Wege nur mühsam und unökonomisch erhalten werden.[65] Stille et al.[23], Heck[25] und Brewis gelang eine einfache Darstellung von cyclischen 1,2-Dicarbonsäuredimethylester über Palladium-II-katalysierte Umsetzung von Cycloalkenen (Cyclopenten, Cyclohexen, Cycloheptен und cis- Cycloocten) unter CO-Druck in Methanol. Dabei beobachtete Stille[23] eine direkte Abhängigkeit der Ausbeute an Diesterprodukten von der Ringspannung des jeweiligen Cycloalkens (Tab. 7). Dies läßt sich leicht verstehen, da ein gespanntes Olefin (wie z.B.Norbornen)

Tabelle 7: Vergleich der Spannungsenergie E_S von Cycloalkenen mit der Ausbeute der Diesterprodukte

Cycloalken	E_S[kcal/mol][67] Cycloalken	E_S[kcal/mol][67] Cycloalkan	1,2-Diester %	1,3-Diester %	ΣDiester %
Norbornen	27,2	17,55	80,4	-	80,4
Cyclopenten	6,8	7,19	40,8	16,2	57,0
Cycloheptен	6,7	7,57	19,7	36,5	56,2
cis-Cycloocten	7,4	9,98,11,7	1	8,5	9,5
Cyclohexen	2,5	1,35	0,6	0,1	0,7

In einem intermediären Pd-Komplex die Spannung drastisch herabsetzen kann, der Verlust der olefinischen Spannung als treibende Kraft zur Ausbildung der Diesterprodukte gewertet werden kann. In Schema 4 wird anhand des Cyclopentensder Bildungsmechanismus für die Mono- und Diinsertionsprodukte vorgestellt.



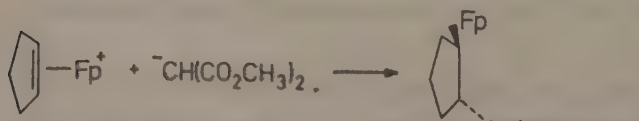
Schema 4: Bildung der Palladium-II-katalysierten CO-Insertionsprodukte

Das Metallatom koordiniert zuerst das Olefin und ein Kohlenmonoxid. Die Verbindungen 45 und 47 werden durch Angriff des Methanols auf das Olefin bzw. die Carbonylgruppe gebildet. Durch eine CO-Einschiebung und anschließender Methanolyse liefert trans-2-Methoxycyclopentancarbonsäuremethylester 46. Der Methoxycarbonylpalladium-Komplex 47 wandelt sich durch Obertragung einer Estergruppe an das Olefin in Verbindung 48 um. Anschließende CO-

Insertion und Angriff des Methanols liefert cis-1,2-Diesterprodukt 49. Die Bildung des 1,3-Diesterproduktes 52 wird über eine 1,2-Hydrid-Verschiebung erklärt.

Wir stellten die thermisch labilen Komplexe von Tetracarbonyl[η^2-cycloalken]eisen(0) mit unterschiedlichen Spannungsenergien (Cycloalken: trans-[68] und cis-Cycloocten, Cyclohepten, Cyclohexen und Cyclopenten) dar, um die CO-Insertionsprodukte zu gewinnen und zu untersuchen. Diese sollten zusätzlich Aufschluß über den Verlauf der CO-Insertion geben.

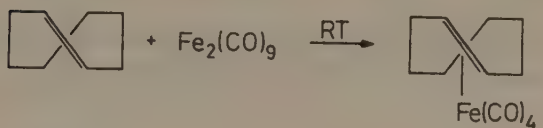
Der stereochemische Ablauf der Insertionsreaktion wurde bis jetzt nur eindeutig beim erythro-(η^5-C_5H_5)$(CO)_2$Fe-II-CHDCDHPh-Komplex geklärt,[18,19] wobei das Metallatom zuerst durch ein Oxidationsmittel (Ce^{IV} oder Halalogen) zu Eisen (III) oxidiert wird und anschließend im oxidierten Komplex eine CO-Insertion unter Retention (95 %) stattfindet. Durch nukleophilen Angriff des Methanols erhielt man die Carbonylierungsprodukte (vgl. Kap. 1).
Im Gegensatz zum erythro-Komplex haben Olefintetracarbonyleisen-Komplexe zwei Angriffspositionen am Olefin. Umsetzungen von zu unseren Komplexen strukturähnlichem (η^5-C_5H_5)$(CO)_2$(η^2-Cyclopenten)Fe-II-Kationkomplex geht mit einem Nukleophil ausschließlich trans-Addition ein.[40]



Fp= $(CO)_2(\eta^5$- $C_5H_5)Fe$

3.1 Synthese und Charakterisierung der Cycloalkentetracarbonyl-eisen-Komplexe

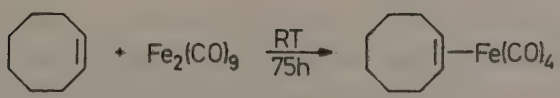
Die Darstellung von Tetracarbonyl[η^2-trans-cycloocten]eisen(0) 54 läßt sich nach der Literatur[68] in guter Ausbeute aus der Umsetzung von trans-Cycloocten[73] und Dieisennonacarbonyl in Pentan herstellen.



53 54

54 konnte mit Hilfe von Flüssigkeitschromatographie (neutrales Al_2O_3) in hoher Reinheit erhalten werden (Fp: 21.5°C Lit.[68] 12°C).
Der cis-Cyclooctenkomplex 56 wurde von Howell[70] durch die Übertragung der $Fe(CO)_4$-Einheit von Tetracarbonyl[η^2-styrol]eisen(0) 11a zu cis-Cycloocten in Petrolether (40-60°C) hergestellt (3h, Rückfluß). Der Komplex 56 wurde ebenfalls von Hansen et al.[69] bei 0°C aus der Umsetzung von cis-Cycloocten 55 und Dieisennonacarbonyl 13 in Pentan dargestellt.

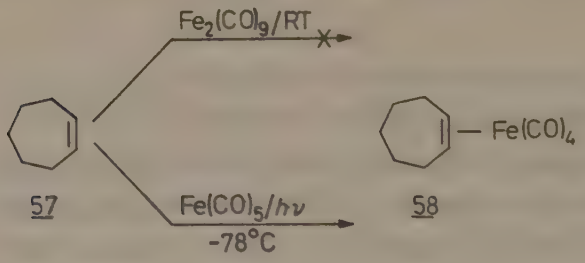
Entgegen Berichten, daß der cis-Cyclooctenkomplex 56 bei Raumtemperatur nicht existenzfähig sei,[68,69] gelang uns jedoch auch bei Raumtemperatur, den Komplex 56 aus der equimolaren Umsetzung von 55 und 13 in Pentan zu isolieren.



55 56

Das in geringen Mengen anfallende $Fe_3(CO)_{12}$ wurde ebenfalls mittels Flüssigkeitschromatographie (neutrales Al_2O_3) entfernt. Man erhielt bei Raumtemperatur ein gelbes Öl mit einem Schmelzpunkt von -4°C (Lit.[69] -20°C).

Versuche, den in der Literatur[70] als instabil geltenden Cycloheptentetracarbonyleisenkomplex 58 aus der Umsetzung von Cyclohepten 57 und 13 in Pentan bei Raumtemperatur zu isolieren, schlugen ebenfalls fehl. Es gelang uns jedoch durch photochemische Umsetzung von 57 und Eisenpentacarbonyl 16, 58 bei tiefer Temperatur (-78°C) zu generieren und (-40°C) zu isolieren.



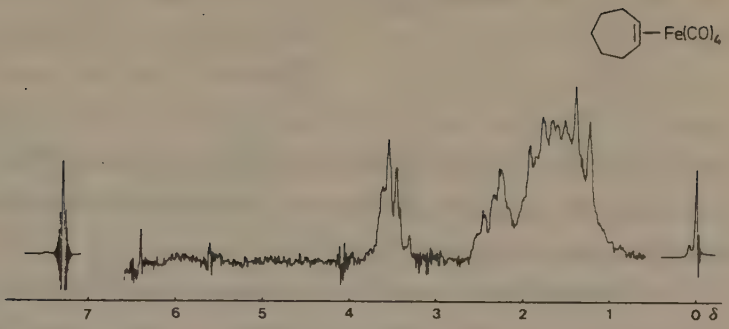


Abb. 14: ^{1}H-NMR-Spektrum (60 MHz, Benzol/$CDCl_3$, -25°C, rel. TMS) von 58

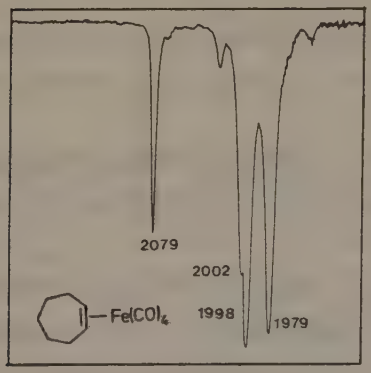
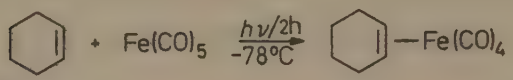


Abb. 15: IR-Spektrum von 58 (C≡O-Bereich gespreizt, cm^{-1})

Photochemisch ließ sich ebenfalls durch Umsetzung von Cyclohexen 59 mit Eisenpentacarbonyl 16 (10:1) bei -78°C der Cyclohexentetracarbonyleisenkomplex 60 generieren. Die charakteristischen IR-Banden bei ν = 2077.9

1998 und 1978,3 cm^{-1} weisen eindeutig darauf hin.

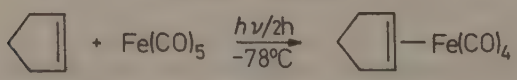


59 60

Jedoch alle Versuche, den gebildeten Komplex 60 bei -40 bis - $35^{o}C/10^{-3}$ Torr von unumgesetztem Cyclohexen und Eisenpentacarbonyl zu isolieren, führten nur zur Zersetzung des Komplexes 60.
Auf eine thermische Darstellungsweise vom Cyclohexentetracarbonyleisen-Komplex 60 aus 59 und Dieisennonacarbonyl 13 wird in der Literatur[74] hingewiesen, eine Charakterisierung (^{1}H-NMR- und IR-Daten) des Komplexes wird nicht gegeben.

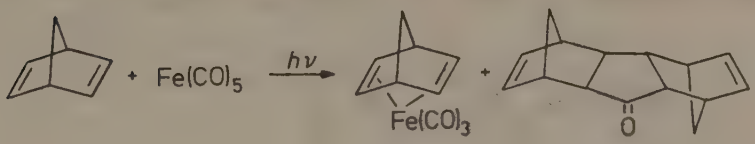
Die Methode ist aber recht zweifelhaft, angesichts der Tatsache, daß selbst bei $-40^{o}C$ vollständiger Zerfall von 60 beobachtet wird.

Versuche von Weisberger,[75a] durch photochemische Umsetzung von Cyclopenten 61 und Eisenpentacarbonyl 16 (1:1) bei tiefer Temperatur den Komplex 62 zu erhalten, schlugen fehl.
Uns gelang jedoch die Generierung bei $-78^{o}C$ aus der photochemischen Umsetzung von 61 und 16 im Verhältnis (10:1). Der Cyclopententetracarbonyleisenkomplex kann so in hoher Ausbeute gewonnen werden.



61 62

Dabei wurde der Komplex 62 von $Fe_3(CO)_{12}$ durch die Flüssigkeitschromatographie bei einer auf -30°C gekühlten Säule gesäubert.
Bereitet man die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur und belichtet sie anschließend bei tiefer Temperatur, so erhält man neben Komplex 62 eine Verbindung mit einer C=O-Bande bei $\nu = 1722\ cm^{-1}$, die von einem Keton herrührt. Dieses unerwünschte Nebenprodukt kann durch ständiges Arbeiten bei -78°C unterdrückt werden. Bei dem Keton könnte es sich um ein C=O insertiertes Dimeres analog dem bei der Darstellung von Norborneneisentricarbonyl 63 auftretenden Insertionsprodukt 64 (mit einer C=O-Bande von $\nu = 1720\ cm^{-1}$)[75] handeln.



63 64

Versuche, die Komplexe 62 durch thermische Umsetzung von 61 und 13 bei 0°C zu erlangen, scheiterten. Auch nach 10d fand noch keine Reaktion zwischen beiden Reaktanden statt.

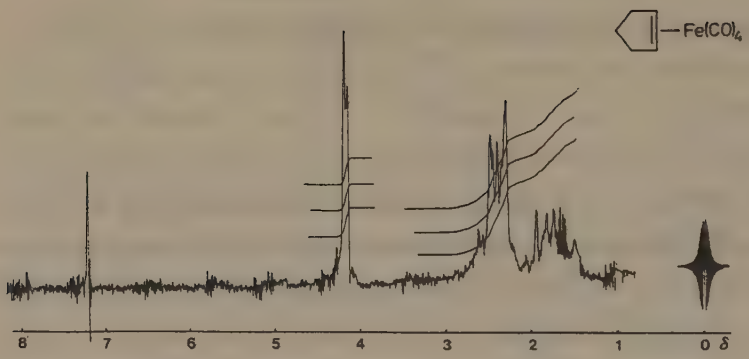


Abb. 16: ^{1}H-NMR-Spektrum (60 MHz, $CDCl_3$, -50°C, rel. TMS) von 62

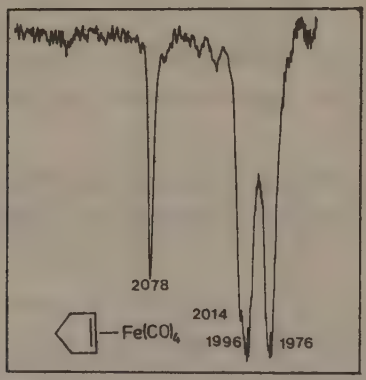


Abb. 17: IR-Spektrum von 62 (C≡O-Bereich gespreizt) in Heptan/Heptan bei -17°C

Die Darstellung des für unsere Untersuchungen interessanten Cyclobuten-tetracarbonyleisenkomplexes war über eine thermische Umsetzung von

Cyclobuten und Dieisennonacarbonyl in einer Druckflasche nicht möglich. Bei der photochemischen Umsetzung von Cyclobuten und $Fe(CO)_5$ in n-Pentan bei -78°C ließ sich eine geringe Bildung des Komplexes mit C≡O-Valenzschwingungen bei ν = 2083 und 1987 cm^{-1} beobachten.

Die Komplexe 54 - 58 und 62 sind im Kristallzustand gegen Luftsauerstoff beständig und zerfallen langsam oberhalb ihres Schmelzpunktes (Tab. 8) unter Bildung von $Fe_3(CO)_{12}$ und den freien Liganden.

Tabelle 8: Cycloalken-Tetracarbonyleisenkomplexe

Komplex Nr	Ring-größe	Ausbeute %	Zersetzungs-punkt(°C)	Formel	Analyse gef.(ber.)% C	H
54	8	66[a]	21,5	$C_{12}H_{14}FeO_4$	49,2 (51,8)	5,1 (5,1)
56	8	58[a]	-4	$C_{12}H_{14}FeO_4$	48,9 (51,8)	5,0 (5,1)
58	7	37[b]	14,5	$C_{11}H_{12}FeO_4$	50,7 (49,3)	4,7 (4,5)
62	5	23[b]	-12	-	-	

a) Bezogen auf eingesetztes Cycloolefin; umkristallisierte Komplexe
b) Cycloolefin wird im Überschuß eingesetzt; bezogen auf eingesetztes $Fe(CO)_5$

Gerade die gespannten Cycloalkene wie das trans-Cycloocten weisen im Komplex eine besonders hohe Beständigkeit auf. Sie rührt vor allem von der

---

Kürzlich gelang Hansen et al. die thermische Darstellung der Komplexe 58, 62 und Cyclobutentetracarbonylkomplex durch Umsetzung des jeweiligen Cycloalkens mit $Fe_2(CO)_9$ und durch photochemische Synthese von 60 aus Cyclohexen und $Fe(CO)_5$.
Lit. M. Casandey, M. von Büren und H.J. Hansen, Helv. Chim. Acta 66(1),1 (1983)

σ-Donorbindung, die aufgrund der Verdrillung der C=C-Doppelbindung und partiell umhybridisierte ($sp^2 \rightarrow sp^3$) Orbitale des trans-Cyclooctens eine besonders große Festigkeit besitzt.[69]

Die Beständigkeit der Komplexe nimmt in folgender Reihenfolge ab: trans-Cycloocten >> cis-Cycloocten > Cycloheptен > Cyclopenten >> Cyclohexen. Cycloalkene mit höherer Spannungsenergie (Tabelle 9) bilden stabilere Komplexe, da bei der Komplexierung die Spannungsenergie herabgesetzt wird.

Tabelle 9: Spannungsenergie(E_S) von Cycloalkenen

Cycloalken	E_S kcal/mol		Zersetzungspunkte der Komplexe °C
trans-Cycloocten	[a] 17,85	17[b,c]	+21,5
cis-Cycloocten	-	8	- 4
Cycloheptен	7,35	7	+14,5
Cyclopenten	6,93	6,8	-12
Cyclohexen	2,61	2,76	<-40

a) Lit. 72 b) Lit. 71 c) Lit. 76

Eine Parallelität zwischen der Stabilität des Komplexes und der Spannungsenergie diverser Cycloalkene (Cyclopenten, Cycloheptен und Cyclohexen) wurde auch für Silber-I-Cycloalken-Komplexe beobachtet.[77,78]

Mehr gespannte Systeme besitzen mehr Elektronendonator-Eigenschaften als weniger gespannte Cycloalkene und sind daher eher zur Bildung von Silber-I-Cycloalken-Komplexen geneigt.[77,78]

Die Struktur der Cyclopenten und Cyclohepten- und cis und trans-Cyclooctentetracarbonyleisenkomplexe lassen sich aus ihren analytischen (Tab. 8) und spektroskopischen Daten (Tab. 10) ableiten. Die IR-Spektren sind in der Region zwischen 2100 - 1900 cm^{-1} sehr informativ.
Für alle Komplexe treten hier, wie erwartet, vier C≡O-Banden mit einer geringen energetischen Differenz zwischen den A_{1ax} und B_{2ax}-Schwingungsübergängen auf, wie auch schon bei den Styroltetracarbonyleisenkomplexen 11 beobachtet wurde.

Tabelle 10: ^{1}H-NMR-Spektrum[79] der cyclischen Olefin-tetracarbonyleisen-Komplexe

Komplex	a) ν C≡O cm^{-1}	^{1}H-NMR-Resonanzen ((ppm))^{b,c} 2H(Olefin)	H(ges. CH_2)
54	2080,8 2006 2001 1981	3,03(bd) (5,38)	0,75-2,57(m, 12H)
56	2078,4 2002 1998 1977	3,30(bd) (5,61)	1,1 -2,48(m, 12H)
58	2078,6 2002 1998 1978,7	3,51(m) (5,79)	1,02-2,61(m, 10H)
62	2078,4 2013,8 1996 1976	4,18(bd) (5,65)	I,4 -2,8 (m, 6H)

a) Heptan b) In Benzol/$CDCl_3$ oder $CDCl_3$, TMS (0.00) Interner Standard und Locksignal bzw. Benzol c) Die Werte in Klammern beziehen sich auf den freien Liganden

Dieser Befund deutet darauf hin, daß das Olefin in der trigonalbipyramidalen Anordnung eine equatoriale Stellung besitzt.[29,30]

Die vier IR-aktiven C≡O-Valenzschwingungen des trans-Cycloolefin-Komplexes 54 liegen um 3 cm^{-1} bei höherer Wellenzahl als die cis-Cycloolefin-Komplexe 56 - 62 aufgrund ihrer größeren Ringspannung (s. Tab. 9). Ein Einfluß der Ringgröße in den Komplexen 56 - 62 läßt sich nicht in bezug auf die IR-Daten erkennen (s. Tab. 10). Das ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung 62 zeigt bei δ = 4,18 ppm ein breites Dublett, das der komplexierten olefinischen Doppelbindung (Cyclopenten δ = 5,65 ppm) zugeordnet werden kann. Cycloalphatische Protonen werden von der Komplexierung kaum beeinflußt. Beim Cyclopentenkomplex 62 beobachteten wir aufgrund seiner Instabilität im Massenspektrum neben dem M^+-Peak ($\frac{m}{e}$ = 236) die Zersetzungsprodukte Eisenpentacarbonyl und den freien Ligand Cyclopenten.[+)] Anschließend erfolgt die Abspaltung der einzelnen Fragmente CO. Nach Abspaltung der dritten CO-Gruppe wird die Isotopenverteilung des Eisens (57/56/55) und des Kohlenstoffs (13/12) sichtbar. Die spektroskopischen Daten (^{1}H-NMR, IR und Massenspektrum) sprechen für den gebildeten Komplex 62.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum der Substanz 58 zeigt bei δ = 3,51 ppm ein Multiplett, auch hier sind olefinische Protonen in Folge der Komplexierung durch die $Fe(CO)_4$-Gruppe um etwa $\Delta\delta$ = 2,28 ppm zum höheren Feld verschoben. Die gesättigten CH_2-Protone treten bei δ = 1,02 - 2,61 als ein breites Multiplett auf. Ihre chemische Verschiebung wird auch hier durch die Komplexierung wenig beeinflußt. Im Massenspektrum erhielten wir neben dem Molekül-Ionenpeak M^+($\frac{m}{e}$ = 264) Fragmentionen des Komplexes 58.

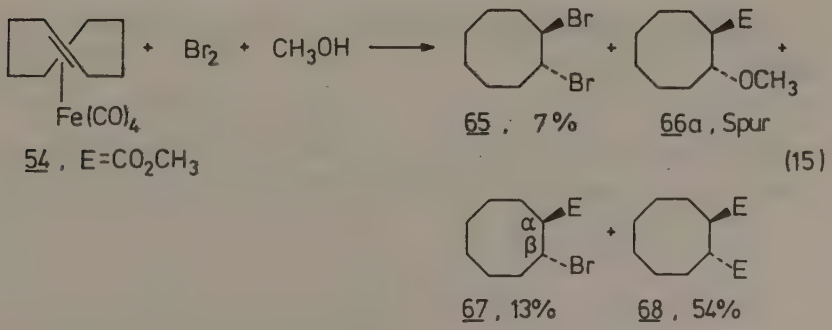
[+)] Eine Verdampfung des Komplexes 62 bei Temperaturen unterhalb des Zersetzungspunktes war technisch nicht möglich

Die Elementaranalyse stimmt mit den theoretisch berechneten Werten für Komplex 58 gut überein. Die spektroskopischen Daten (IR, ^{1}H-NMR, Masse) und die Elementaranalysen von Komplex 54 und 56 sind in Tabelle 8 und 10 zusammengefaßt und stimmen mit den Daten der Literatur[68,69,70] gut überein.

3.2 Reaktionen von Cycloalkentetracarbonyleisenkomplexen mit Brom

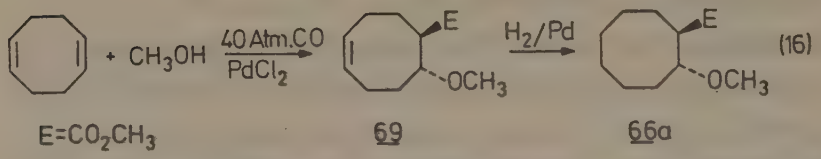
Die Cycloalkentetracarbonyleisenkomplexe erscheinen uns als ideales Modell zur Beobachtung des stereochemischen Ablaufs der CO-Insertionsreaktion. Es bietet als 1,2-disubstituiertes Olefin die Möglichkeit über die Bestimmung der Konfiguration der Insertionsprodukte mögliche Rückschlüsse für den Ablauf der Reaktion zu ziehen. Als cyclische Komponente bietet es den Vorteil, daß die Rotation um die 1,2-Bindung verhindert ist und so für die meisten Ringe eine ^{1}H-NMR-spektroskopische Analyse für die Konfigurationsbestimmung ausreicht.

Der Eisentetracarbonylkomplex 54 wurde bei 0°C Methanol/Dichlormethan (71:29) gelöst und auf -78°C gekühlt. Anschließend wurde die Lösung mit Brom umgesetzt. Nach der Aufarbeitung erhielten wir folgende Reaktionsprodukte (Gl. 15)



(15)

Neben den spektroskopischen Analysen wurde 66a ebenfalls durch Darstellung über eine unabhängige Synthese identifiziert, da aus den spektroskopischen Daten die cis-oder trans-Konfiguration nicht zu unterscheiden ist. Die Verbindung 66a wurde nach der Literatur[21,85] ausgehend von cis, cis-1,5-Cyclooctadien unter CO-Druck in Methanol an Palladium-II als Katalysator und durch anschließende katalytische Hydrierung hergestellt (Gl. 16).



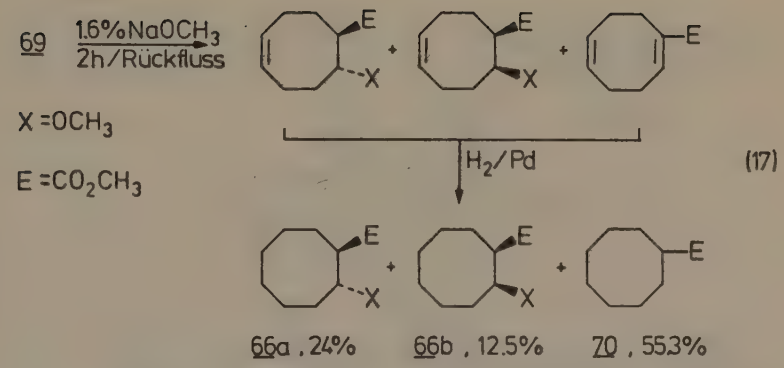
(16)

E=CO_2CH_3 69 66a

Das ^{1}H-NMR-Spektrum dieser Substanz 66a zeigt bei δ = 3.28 bzw. 3,67 ppm jeweils ein Singulett, das der OCH_3- bzw. CO_2CH_3-Gruppe zugeordnet wird.

Die H_α und H_β-Protonen treten bei δ = 2.6 bzw. 3,6 ppm auf. Mit Hilfe von Doppelresonanzexperimenten wurde die Kopplungskonstante $J_{H_\alpha H_\beta}$ = 10.3 Hz bestimmt. Das cis-Isomere 66b wurde durch die Isomerisierung von 69 und durch anschließende Palladium-(0)-katalysierte Hydrierung gewonnen (s. Gl. 17).[21]

Alle Ausbeuten in diesem Kapitel sind bezogen auf die umgesetzten Komplexe



(17)

Die beiden Verbindungen 66a und 66b sind im ^{1}H-NMR-Spektrum recht ähnlich, können aber gaschromatographisch (Säule SE 30, 10 %, 2 m), aufgrund ihrer unterschiedlichen Retentionszeiten leicht identifiziert werden. Das bei der Insertionsreaktion von Eisentetracarbonylkomplex 54 nur in Spuren anfallende Produkt 66a konnte hinsichtlich der Stereochemie durch Vergleich der Retentionszeiten mit der authentischen Probe identifiziert werden.

Das Monoinsertionsprodukt 67 zeigt im ^{1}H-NMR-Spektrum bei δ = 3.73 ppm ein Singulett (CO_2CH_3), δ = 3,1 und 4,65 ppm jeweils ein Multiplett für die H_α und H_β-Protonen, für die mit Hilfe von Doppelresonanzexperimenten eine Kopplungskonstante von $J_{H_\alpha H_\beta}$ = 10,9 Hz gemessen wurde. Das IR-Spektrum zeigt eine typische Esterbande bei ν = 1746 cm^{-1}, im Massenspektrum fragmentiert zunächst die C-Br Bindung, anschließend wird HCO_2CH_3 abgespalten.

Wir erhielten auch für diese Verbindung eine befriedigende Elementaranalyse (s. exp. Teil).

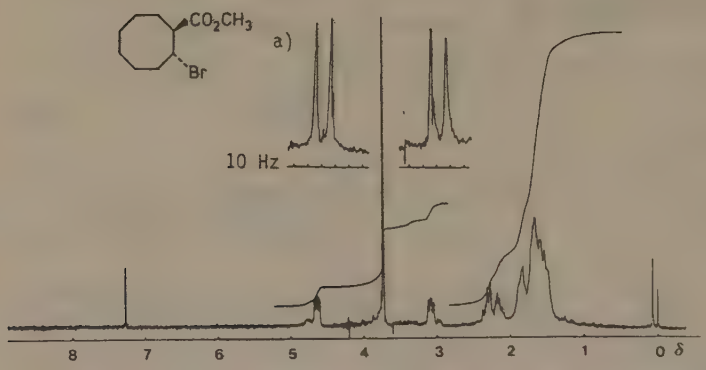


Abb. 18: ^{1}H-NMR-Spektrum (80 MHz, $CDCl_3$, rel. TMS) von 67
a) Absättigung der cycloaphatischen Protonen

Durch Vergleich der Kopplungskonstante von trans- 66a ($J_{H_\alpha H_\beta}$ = 10,3 Hz) mit 67 ($J_{H_\alpha H_\beta}$ = 10,9 Hz) läßt sich auch die trans-Konfiguration für 67 ableiten. Ein analoger Vergleich zwischen den Kopplungskonstanten von cis bzw. trans-2-Methoxycycloheptancarbonsäuremethylester (cis- $J_{H_\alpha H_\beta}$ = 3,5 Hz bzw. trans- $J_{H_\alpha H_\beta}$ = 8.7 Hz)[86] und cis- bzw. trans-2-Bromcycloheptancarbonsäuremethylester(cis- $J_{H_\alpha H_\beta}$ = 2,9 bzw. trans- $J_{H_\alpha H_\beta}$ = 9,4 Hz) wurden gemacht (s. hinten).

Die Verbindung 68 zeigt im ^{1}H-NMR-Spektrum bei δ = 3,6 ppm ein Singulett, das zwei magnetisch equivalenten CO_2CH_3-Gruppen zugeordnet wird. Die H_α und

H_β-Protonen absorbieren bei δ = 2,90 ppm als ein breites Singulett, die cycloaliphatischen Protonen erscheinen bei δ = 1,1-2 ppm als ein breites Multiplett.

Im IR-Spektrum zeigt sich die für Ester typische C=O-Valenzschwingung bei ν = 1742 cm^{-1}.

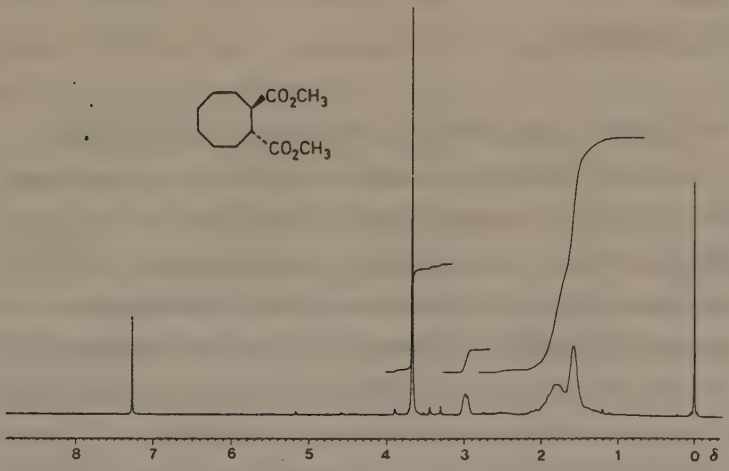
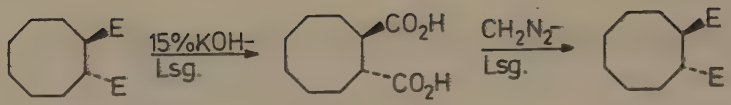


Abb. 19: ^{1}H-NMR-Spektrum (80 MHz, $CDCl_3$, rel. TMS) von 68

Das Massenspektrum zeigt ein Molekül-Ionenpeak ($\frac{m}{e}$ = 228) und Fragmentierungen von M^+-OCH_3($\frac{m}{e}$ = 197), M^+-CO($\frac{m}{e}$ = 169) usw. Die spektroskopischen und analytischen Daten sprechen für die Verbindung 68.

Die stereochemische Zuordnung der Verbindung 68 war aus den spektroskopischen Daten nicht möglich. Die Substanz 68 wurde daher in die entsprechende Dicarbonsäure[65] übergeführt und Einkristalle aus Ether/Methylcyclohexan gezüchtet.



68 , E=CO_2CH_3 71 68

Die ursprüngliche Annahme der trans-Konfiguration von 68 bestätigte sich durch die kristallographischen Daten (Zelldimension und Raugruppenbestimmung C_{2h}^6)+) von trans-Cyclooctan-1,2-dicarbonsäure und anschließendem Vergleich mit der Kristallstruktur einer authentischen Probe.[87] Um auszuschließen, daß die trans-Konfiguration von 71 erst während der Hydrolyse von 68 entstanden ist, wurde ein Teil der trans-Dicarbonsäure 71 mit etherischem Diazomethan in den Diester 68 überführt und mit ursprünglichen Diesterverbindungen gaschromatographisch verglichen.

Als zusätzlicher Beweis für die trans-Stereochemie des trans-Cyclooctan-1,2-dicarbonsäuredimethylester 68 könnte ihre optische Aktivität dienen. Im Gegensatz zum achiralen cis-Cyclooctan-1,2-dicarbonsäuredimethylester 75 weist 68 Chiralität auf. ++)

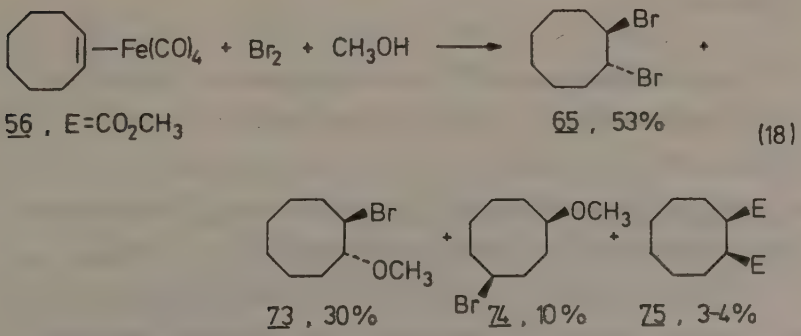
+) Photographische Messung wurde auf einer Präzisionskamera durchgeführt. Ich danke Herrn Priv. Doz. Dr. O. Ermer für die Bestimmung der kristallographischen Daten (Zelldimension und Raumgruppen C_{2h}^6)

++) Ausgehend vom optisch aktiven trans-Cycloocten-Komplex 54 sollte eine stereospezifische CO-Insertion optisch aktives trans-Cyclooctan-1,2-dicarbonsäuredimethylester hervorbringen. Eine Trennung des trans-Cyclooctenkomplexes in die optischen Antipoden sollte über chirale Cellulosetriacetatsäulen möglich sein.[88]

Durch equimolare Zugabe von optisch aktivem Europiumkomplex (Tris- 3-(2,2, 3,3, 4,4,4-heptafluor-1-oxido-butyliden)-(+)- campher-O,O' -europium(III) kann eine Aufspaltung der enantiomeren Estermethylgruppen von 68 erreicht werden.

Die Substanz 65 entsteht durch die Bromaddition an freigesetztes trans-Cycloocten und zeigt im ^{1}H-NMR-Spektrum bei δ = 4.5 ppm im Multiplett, das dem CHBr-Proton zugeordnet wird. Die cycloaliphatischen Protonen absorbieren bei δ = 1,1-2,6 ppm als ein breites Multiplett. Die trans-Konfiguration der Verbindung 65 wurde durch gaschromatographischen Vergleich mit auf unabhängigem Wege hergestellten trans-1,2-Dibromcyclooctan abgeleitet. Es ist verständlich, daß das erwartete cis-1,2-Dibromcycloocten unter den Reaktionsbedingungen in das trans-1,2-Dibromcycloocten übergeht, da das cis-1,2-Dibromcyclooctan schon bei 0°C zum trans-1,2-Dibromcycloocten isomerisiert.[81]

Die Umsetzung von 56 mit Brom in Methanol lieferte unter den gleichen Reaktionsbedingungen folgende Produkte (Gl. 18).



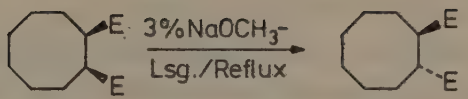
Um den Anteil der Verbindung 75 zu erhöhen, wurde die Insertionsreaktion unter CO-Druck (90 atm., s. exp. Teil) mit Komplex 56 durchgeführt. Jedoch ließ sich keine merkliche Änderung des Produktanteils von 75 feststellen. Der gleiche Befund liegt bei der Reaktion des Styrolkomplexes 11 mit Brom vor. Auch hier liegt sowohl bei der CO- als auch bei Argon-Schutzgasatmosphäre die gleiche Produktverteilung vor.

Eine vergleichbare Menge an 75 erhielten Stille und James[23] bei der Palladium-II-katalysierten Umsetzung von cis-Cycloocten unter 3 atm. CO in Methanol. Sie beobachteten eine Abnahme der Bildung der Verbindung von 75 bei erhöhtem CO-Druck.

Die Strukturzuordnung der beiden Verbindungen 65 und 73 wurde durch Vergleich der ^{1}H-NMR- und IR-Daten mit authentischen Proben[80] und durch ihre Retentionszeiten bei der Gaschromatographie getroffen.

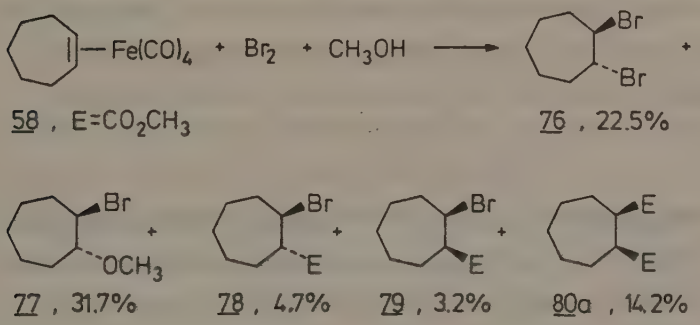
Das ^{1}H-NMR-Spektrum der Substanz 75 zeigt bei δ = 3.65 ppm ein Singulett, das zwei magnetisch equivalenten CO_2CH_3-Gruppen zugeordnet wird. Die Protonen H_α und H_β treten als Multiplett bei δ = 2.95 ppm auf, die cycloaliphatischen Protonen erscheinen bei höherem Feld δ = 1,2-2,3 ppm als ein breites Multiplett.

Im IR-Spektrum treten neben den C=O-Valenzschwingungen bei ν = 1742 cm^{-1} auch typische Banden bei ν = 1325(w), 1250(w), 900(w) cm^{-1} auf, die im IR-Spektrum der Verbindung 68 nicht in Erscheinung treten.[65] Bei der gaschromatographischen Analyse weist 75 im Gegensatz zu 68 aufgrund seines höheren Dipolmomentes eine längere Retentionszeit auf (75 : 42 Min., 68 : 37 Min., Säule TCEP 10 %, 2 m, 150°C)[89]. Ein zusätzlicher Beweis für die cis-Konfiguration der Verbindung 75 lieferte uns die Überführung in das trans-Isomere 68 mittels 3 %iger $NaOCH_3$-Lösung.



75 68

Um einen weiteren Einblick in den Verlauf der Insertionsreaktionen bei cis-Cycloolefinkomplexen zu untersuchen, wurde der Cycloheptenkomplex 58 bei -30°C in Methanol/Dichlormethan gelöst (Die Verbindung 58 ist bei höherer Temperatur als -10°C in Lösung nicht stabil). Anschließend wurde die Lösung auf -78°C gekühlt und 2,2 mol Brom zugesetzt. Nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhielten wir folgende Produkte (Gl. 19).



(19)

trans-Dibromcycloheptan 76[81a] wurde auf unabhängigem Wege durch Umsetzung von Cyclohepten und Brom in CCl_4 hergestellt und durch seine ^{1}H-NMR- und IR-Daten charakterisiert.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung 77 zeigt bei δ = 3,4 ppm ein Singulett,

das der Methoxygruppe zugeordnet wird. H_1 und H_2-Protonen treten bei δ = 3,55 bzw.4,2 ppm auf, mit Hilfe des Doppelresonanzexperiments kann die Kopplungskonstante $J_{H_1H_2}$ = 6,57 Hz ermittelt werden.
Die stereochemische Zuordnung der Verbindung 77 wurde durch Vergleich der Kopplungskonstanten ($J_{H_1H_2}$ = 6,55 Hz) mit einer authentischen Probe getroffen.[81b]

Das ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindungen 78 und 79 (60/40) zeigt bei δ = 3,73 und 3,74 ppm zwei Singuletts, die zwei magnetisch nicht equivalenten Estergruppen zugeordnet werden. H_α von 78 und 79 treten bei δ = 2,82 bzw. 2,98 ppm jeweils als ein Multiplett auf. Die H_β-Protonen von 78 und 79 absorbieren bei tieferem Feld (δ = 4,9 bzw. 4,52 ppm) jeweils als Multiplett. Die Stereochemie der Verbindungen 78 und 79 wurde durch die Bestimmung der Kopplungskonstante J_{cis} = 2,9 Hz bzw. J_{trans} = 9,4 Hz (Doppelresonanz) geklärt, im IR-Spektrum treten neben C=O-Valenzschwingungen bei ν = 1746 cm^{-1} auch typische C-Br-Banden bei ν = 1220 - 1165 (m) cm^{-1} auf.
Das Massenspektrum von 78 und 79 zeigt den Molekül-Ionenpeak ($\frac{m}{e}$ = 235).
Die Elementaranalyse lieferte befriedigende Werte für die Verbindungen 78 und 79.

Die Verbindung 80a hat ein einfaches ^{1}H-NMR-Spektrum, bei δ= 3,66 ppm taucht ein Singulett für die sechs Protonen der zwei magnetisch gleichen Estergruppen auf. Die Protonen H_α und H_β absorbieren bei δ = 2,96 ppm als ein

---

cis-2-Methoxycycloheptancarbonsäuremethylester: $J_{H_\alpha H_\beta}$ = 3,5 Hz (Doppelresonanz)[86]
trans-2-Methoxycycloheptancarbonsäuremethylester: $J_{H_\alpha H_\beta}$ = 8,7 Hz "

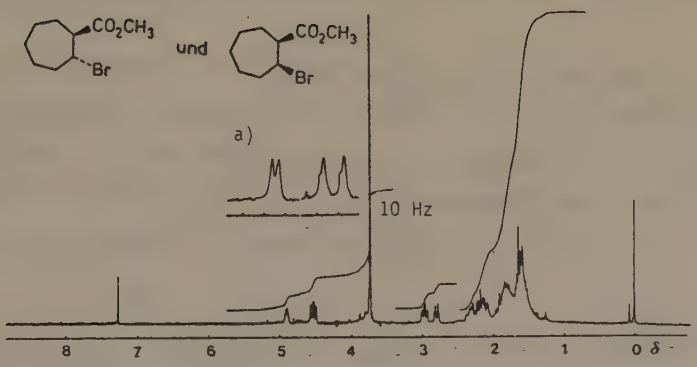
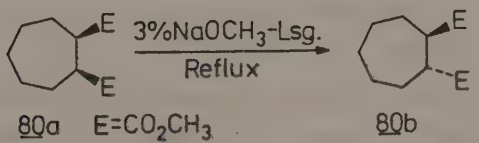


Abb. 20: ^{1}H-NMR-Spektrum (250 MHz, $CDCl_3$, rel. TMS) von 78 und 79
a) Absättigung der cycloaliphatischen Protonen

Multiplett, die cycloaliphatischen Protonen treten bei δ = 1,2 - 2,3 ppm auf.[23] Das IR-Spektrum zeigt eine typische CO-Bande ν = 1742 cm^{-1}.

Weil die stereochemische Aufklärung dieser Diesterverteilung 80a mit ^{1}H-NMR und IR-Daten nicht möglich war, überführten wir die Substanz 80a mit 3 % $NaOCH_3$-Lösung analog der Isomerisierung[65] des Cyclooctan-1,2-dicarbonsäuremethylester (75 → 68) in die entsprechende trans-Verbindung 80b



80a E=CO_2CH_3 80b

Durch gaschromatographischen Vergleich der Retentionszeiten[89] (Säule DEGS 10 %, 2 m oder TCEP 10 %, 2 m) von 80a und 80b konnte 80a als cis-Cycloheptan-1,2-dicarbonsäuredimethylester identifiziert werden.

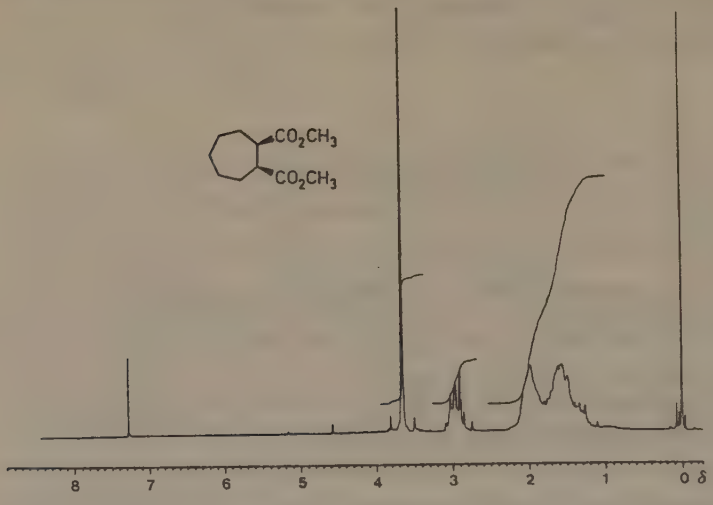


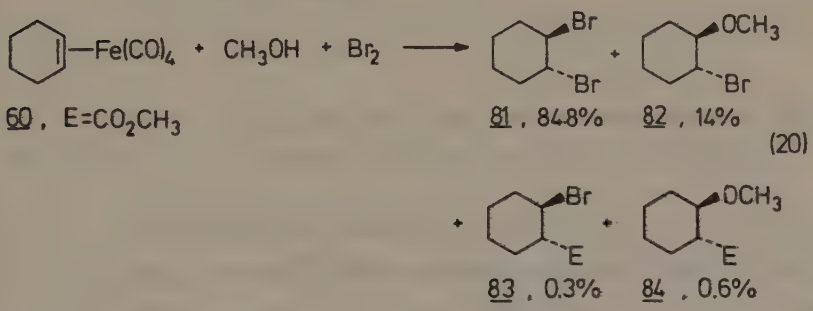
Abb. 21: ^{1}H-NMR-Spektrum (80 MHz, $CDCl_3$, rel. TMS) von 80a

Die Insertionsreaktion mit Cyclohexentetracarbonyleisenkomplex 60 in zweierlei Hinsicht interessant. Zum einen kann durch die Bildung der Insertionsprodukte die Anwesenheit des Kompexes 60 eindeutig nachgewiesen werden. Der Komplex 60 konnte bei tiefer Temperatur nicht isoliert werden. Zum anderen kann auch hier, wie schon bei den Komplexen 54, 56 und 58 die Stereochemie der Insertionsprodukte einen Einblick in den Reaktionsverlauf der CO-Einschiebung geben.

Eine Lösung von Cyclohexen und Eisenpentacarbonyl (10 : 1 im Moleverhältnis) wurde bei -15°C vorbereitet und bei -78°C 2h lang mit einer HPK 125 belichtet. Anschließend wurde eine auf -60°C gekühlte CH_3OH/CH_2Cl_2-Lösung zugegeben (s. exp. Teil). Nach der Kühlung der Lösung auf -78°C wurde 1,1

Molequivalent Brom in CCl_4, bezogen auf eingesetztes Cyclohexen, langsam zugegeben. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei den schon beschriebenen Insertionsreaktionen.

Zur Identifizierung der Insertionsprodukte wurde das Produktgemisch über eine Kieselgelsäule vorgetrennt. Es entsteht neben trans-1,2-Dibromcyclohexan 81 (84,8 %) und trans-1-Brom-2-methoxycyclohexan 82 (14,1 %) die zum größten Teil aus der unkomplexierten Form des Cyclohexens gebildet werden, die uns interessierenden Insertionsprodukte 83 und 84 (Gl. 20).



(20)

Die Verbindung 81[81a] und 82[90] werden ^{1}H-NMR- und IR-spektroskopisch identifiziert. Ihre trans-Konfiguration ist gesichert.[80b,81a,93]

Die Substanz 83 zeigt bei δ = 3,75 ppm ein Singulett für die Esterprotonen.

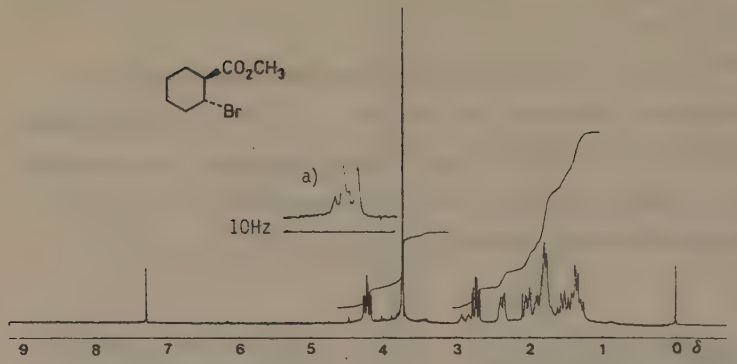


Abb. 22: ^{1}H-NMR-Spektrum (250 MHz, $CDCl_3$, rel. TMS) von 83
a) Absättigung der cycloaliphatischen Protonen

Die Protonen H_α und H_β treten bei δ = 2,72 bzw. 3,75 ppm jeweils als ein Multiplett auf, deren Kopplungskonstante durch Doppelresonanzexperimente $J_{H_\alpha H_\beta}$ = 10,9 Hz bestimmt wurde. Die cycloaliphatischen Protonen absorbieren bei δ = 1,15 - 2,55 ppm als breites Multiplett. Die von uns ermittelte Kopplungskonstante steht in guter Übereinstimmung mit der Kopplungskonstante $J_{H_\alpha H_\beta}$ = 11 Hz von trans-2-Bromcyclohexancarbonsäuremethylester.[91a] Aufgrund der großen Kopplungskonstante von ^{3}J = 11 Hz ist es deutlich, daß sich Brom und Methylester in equatorialer Anordnung befinden.[91]

Trotz der energetisch günstigen equatorialen Anordnung beobachtet man bei Zugabe eines polaren Lösungsmittels und bei einer Temperatur von 40°C HBr-Eliminierung. Im IR-Spektrum dieser Verbindung treten neben der C=O-

Bande bei ν = 1750 cm^{-1} typische C-Br-Banden bei ν = 1205 - 1165 cm^{-1} auf. Das Massenspektrum zeigt auch für diese Verbindung 83 einen typischen Molekül-Ionenpeak und Fragmente.

Wir erhielten ein zweites Monoinsertionsprodukt 84, welches gaschromatographisch gereinigt wird. Das ^{1}H-NMR-Spektrum dieser Verbindung 84[23,92] zeigt bei δ = 3,35 und 3,71 ppm jeweils ein Singulett, die dem Methoxy- bzw. Ester-Signal zugeordnet werden. Die Protonen H_α und H_β treten bei δ = 2,34 bzw. 3,39 ppm jeweils als ein Multiplett auf. Ihre Kopplungskonstante untereinander beträgt ^3J = 10 Hz.

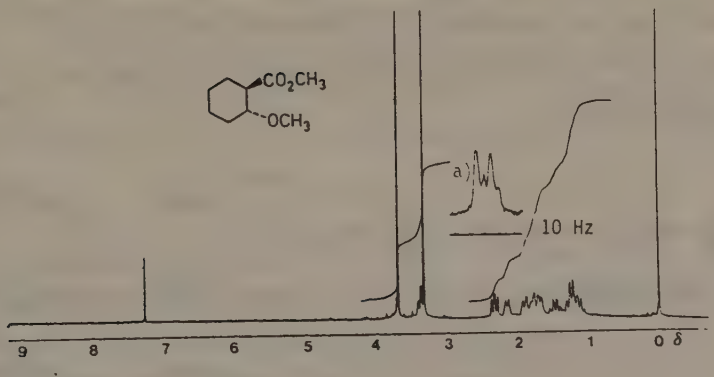


Abb. 23: ^{1}H-NMR-Spektrum (250 MHz, $CDCl_3$, rel. TMS) von 84
a) Absättigung der cycloaliphatischen Protonen

In der Sessel-Konformation des Cyclohexans unterscheidet man drei vicinale Kopplungen.[79b]

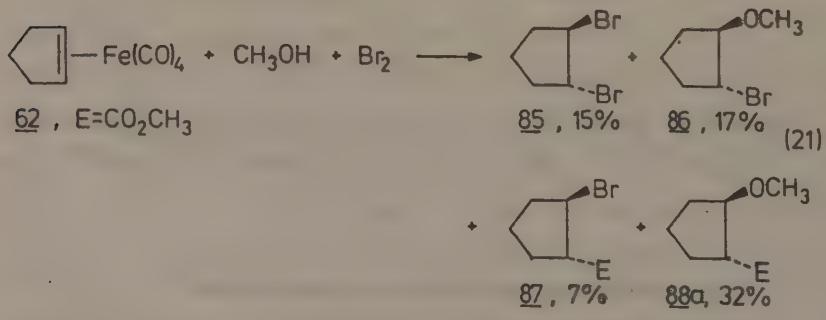
$^3J_{aa}$ = 10 - 13 Hz, $^3J_{ae}$ = 2 - 5 Hz

$^3J_{ee}$ = 2 - 5 Hz

Im IR-Spektrum dieser Substanz zeigt sich neben der C=O-Bande bei ν = 1745 cm^{-1} auch eine typische OCH_3-Bande bei ν = 2828 cm^{-1}.

Die trans-Stereochemie dieser Verbindung 84 läßt sich wiederum einfach aus der Kopplungskonstante ableiten.[79]

Die Reaktion vom Cyclohexenkomplex 60 mit Brom lieferte die Monoinsertionsprodukte 83 und 84, deren Stereochemie entgegen unseren Beobachtungen bei dem trans-Cycloocten-Komplex 54 ist. Es ist daher interessant, ob die Reaktion vom Cyclopentenkomplex 62 mit Brom analog zum Cyclohexenkomplex 60 Produkte mit vergleichbarer Stereochemie liefert. 14 ml CH_2Cl_2 und 60 ml Methanol wurden in einem Schlenkgefäß auf -30°C gekühlt und 1,95 mmol Cyclopentenkomplex 62 zugegeben. Nach Abkühlung der Lösung auf -78°C tropfte man 4 Molequivalente Brom zu. Wir erhielten nach der Aufarbeitung der Reaktionslösung nur die Monoinsertionsprodukte und Produkte der Brom- und Methoxybromaddition analog zur Umsetzung des Cyclohexenkomplexes 60.

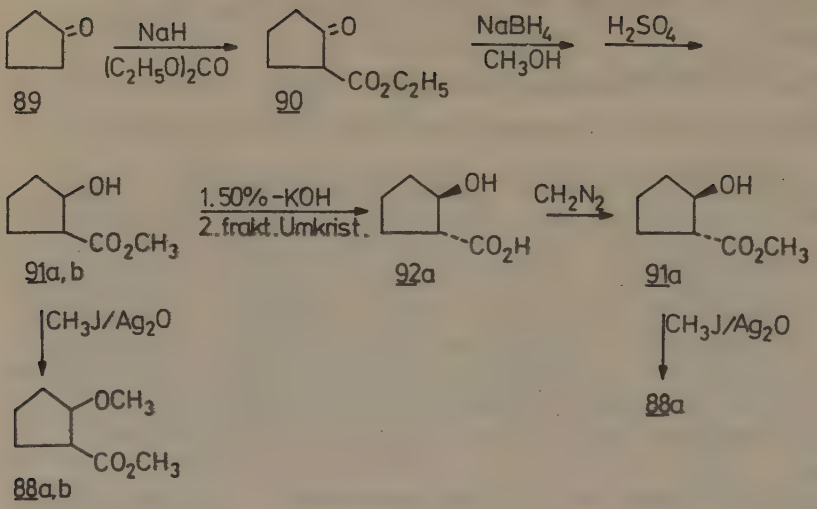


Umsetzung des Komplexes 62 mit nur 2,2 Molequivalent Brom in Methanol

verringert die Ausbeute an Monoinsertionsprodukte. Die Verbindung 87 läßt sich nicht mehr nachweisen, man erhielt nur 23% der Substanz 88a. Die Produkte der Dibrom- und Methoxybromaddition sind mit ihrem Anteil im Reaktionsgemisch dementsprechend gestiegen. Ursache ist das zu 2 - 5 % in Komplex 62 erhaltene Eisenpentacarbonyl. Diese Verunreinigung bewirkt, daß die vorhandene Brom-Menge nicht ausreicht, um das Metallatom vollständig bis zur formalen Ladung (+3) zu oxidieren. Ähnlich interpretierten wir das Fehlen jeglicher Insertionsprodukte bei der Umsetzung von Styroltetracyrbonyleisenkomplexe mit nur einem Molequivalent Brom. Vergleichsproben der Verbindung 85[82,83] und 86[82] wurden durch die Umsetzung von Cyclopenten mit Brom in CCl_4 bzw. Methanol dargestellt. Die stereochemische Aufklärung der Verbindungen 85 und 86 erfolgte durch Vergleich mit authentischen Proben.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum der Substanz 88a zeigt bei δ = 3,22 und 3,70 ppm jeweils ein Singulett, das dem Methoxy- bzw. Estersignal zugeordnet wird. Die Protonen H_α und H_β absorbieren bei δ = 2,78 bzw. 4,03 ppm jeweils als ein Multiplett, mit Hilfe von Doppelresonanzexperimenten wird die Kopplungskonstante $J_{H_\alpha H_\beta}$ = 4,26 Hz gemessen.

Das IR-Spektrum der Substanz 88a zeigt neben der Ester-Bande bei ν = 1740 cm^{-1} auch die Ether-Bande bei ν = 2828 cm^{-1}. Die Stereochemie dieser Verbindung konnte mit Hilfe der spektroskopischen Daten nicht bestimmt werden.[23,79] Daher werden Referenzproben mit bekannter Konfiguration synthetisiert. (s. Schema 5).



Schema 5: Darstellung von 88a und 88b über unabhängige Wege

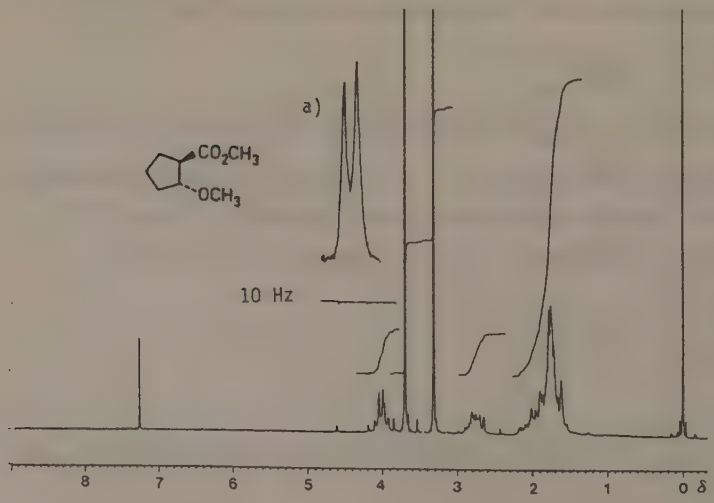


Abb. 24: ^{1}H-NMR-Spektrum (80 MHz, $CDCl_3$, rel. TMS) von 88a
a) Absättigung der cycloaliphatischen Protonen

ß-Oxocyclopentancarbonsäureethylester 90 läßt sich durch die Umsetzung von Cyclopentanon mit Diethylcarbonat in hoher Ausbeute herstellen[93,96] und mit KBH_4 in methanolischer Lösung in ein Gemisch aus cis/trans-ß-Hydroxycyclopentancarbonsäuremethylester 91a,b überführen.[92a,93,96] Durch anschließende Umsetzung von 91a,b mit Silber-I-oxid und Methyljodid werden die cis-und trans-Isomere 88a,b gewonnen,[94] die sich mit Hilfe der präp. GC leicht trennen lassen. Ein Teil der Verbindung 91a,b wurde mit 50 % KOH-Lösung in die entsprechende Carbonsäure übergeführt, durch mehrmalige Umkristallisation aus Ether bei -30°C die trans-ß-Hydroxycyclopentancarbonsäure 92a erhalten.[96] Die Verbindung 91a läßt sich analog zu (91a,b → 88a,b) in den trans-2-Methoxycyclopentancarbonsäuremethylester überführen (s. Schema 5).[94]

Tabelle 11: ^{1}H-NMR-Spektrum des cis- und trans-2-Methoxy- und trans-2-Bromcyclopentancarbonsäuremethylesters

Verb. Nr.	^{1}H-NMR-Resonanzen ((ppm))[a]					Kopplungskonst.
	Cycloaliph.Prot.	OCH_3	CO_2CH_3	H_α	H_β	$^3J_{H_\alpha H_\beta}$ (Hz)[b]
88a	1,53-2,21	3,32(s)	3,70(s)	2,78(m)	4,03(m)	4,26
88b	1,4 -2,4(m)	3,28(s)	3,70(s)	2,84(m)	3,95(m)	5,8
87	1,4 -2,3(m)	-	3,68(s)	2,05(m)	4,95(m)	1,7

a) in $CDCl_3$, TMS(δ = 0.00) interner Standard
b) Die Kopplungskonstanten ^3J wurden mit Hilfe von Doppelresonanzexp. ermittelt.

Die Spektren stimmen mit dem Insertionsprodukt überein (Tab. 11). Die Stereochemie der aus der Insertionsreaktion gewonnenen Verbindung 88a

wurde durch Vergleich der Retentionszeiten bei der Gaschromatographie eindeutig als trans-2-Methoxycyclopentancarbonsäuremethylester festgelegt.

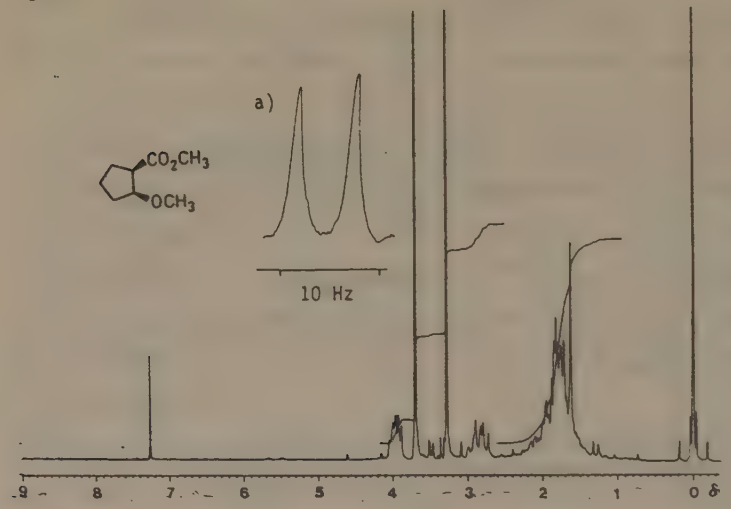


Abb. 25: ^{1}H-NMR-Spektrum (80 MHz, $CDCl_3$, rel. TMS) von 88b
a) Absättigung der cycloaliphatischen Protonen

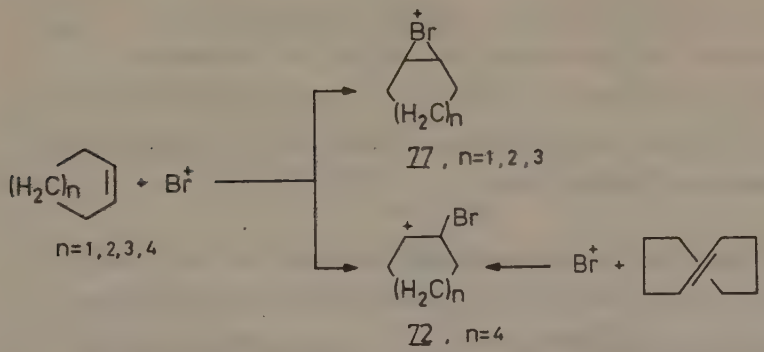
Die ^{1}H-NMR-Daten für das zweite Monoinsertionsprodukt 87 sind in Tab. 11 aufgelistet. Im IR-Spektrum dieser Verbindung tritt eine typische Ester-Bande bei ν = 1750 cm^{-1} auf. Die cis- und trans-Isomere der Verbindung 87 sind in der Literatur[95] beschrieben, können aber spektroskopisch nicht unterschieden werden. Analog zu der trans-Konfiguration des 2-Methoxycyclopentancarbonsäuremethlyester 88a kann auch hier eine trans-Anordnung der Substituenten postuliert werden.

Bei den Insertionsreaktionen der Komplexe 60 und 62 mit Brom wurden keine Diesterprodukte gebildet. Stille[23] konnte bei der Palladium-II-katalysierten Umsetzung von Cyclopenten bzw. Cyclohexen unter 3 atm. CO-Druck mit Methanol

in 55 % bzw. 1 % Ausbeute die entsprechenden Diesterprodukte erzielen.

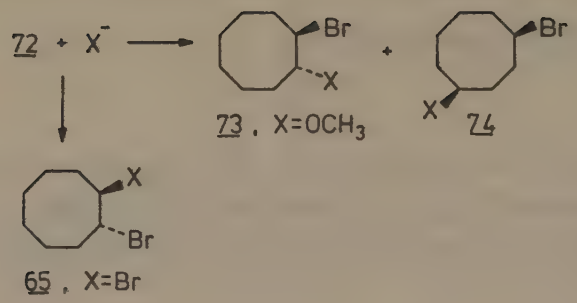
3.3 Interpretation der Ergebnisse

Die Bildung der Produkte der Bromaddition 65, 76, 81 und 85 bzw. der Methoxybromaddition 73, 74, 77, 82 und 86 erfolgt zum Teil aus den jeweils freigesetzten Cycloolefinen der Komplexe 54, 56, 58, 60 und 62 (Schema 6)



Schema 6: Reaktion von Cycloolefinen mit Brom in Methanol

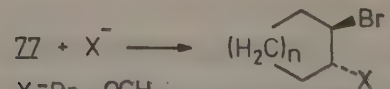
Die Stabilität der gebildeten Bromoniumionen hängt von der Ringgröße ab[80] und beeinflußt so die Selektivität der Reaktion im Fall des cis-Cyclooctens. So erhielt man neben den Produkten trans-1,2-Dibromcyclooctan 65, trans-1-Brom-2-methoxycyclooctan 73 auch cis-1-Brom-4-methoxycyclooctan 74 über eine 1,4- Hydridverschiebung und anschließendem nukleophilen Angriff.



(22)

Bei der Insertionsreaktion des trans-Cycloocten-Komplexes 54 erhielten wir aus der Zersetzung des Komplexes nur das Bromaddukt trans-1,2-Dibromcyclooctan, obwohl man bei trans-ständigem nukleophilen Angriff von Bromanion an das primär gebildete Bromkation 72, das cis-1,2-Dibromcyclooctan erwartet hätte.

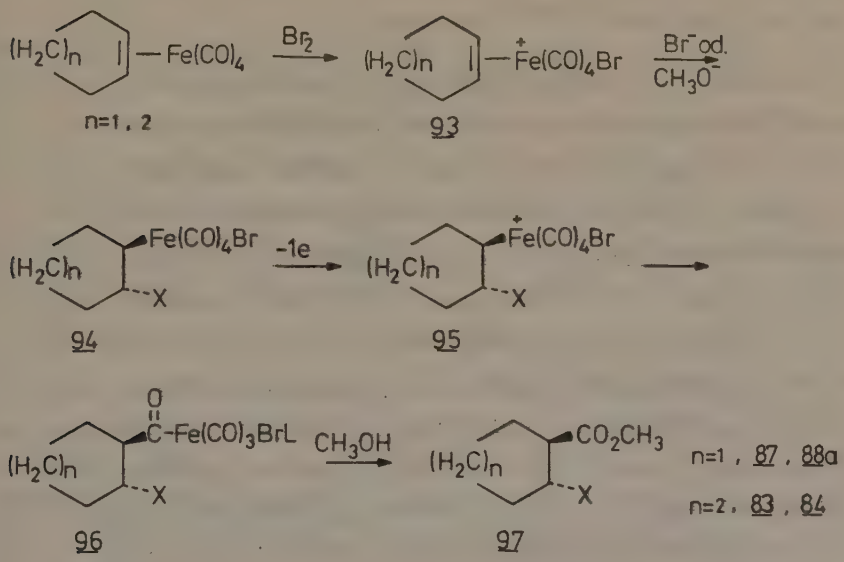
Anscheinend isomerisiert das gebildete Bromoniumion auf der Zwischenstufe 72 oder das gebildete cis-1,2-Dibromcyclooctan geht aufgrund der sterisch sehr ungünstigen Position in das trans-1,2-Dibromcyclooctan über.[81a] Die gebildeten Bromoniumionen 77 sind für die Fälle n = 1,2,3 im Gegensatz zum Bromoniumion des Cyclooctens stabil, so daß hier bevorzugt Produkte der trans-1,2-Dibrom- und Methoxybromaddition gebildet werden (Gl. 23).



n=1 . 85 . 86
n=2 . 81 . 82
n=3 . 76 . 77

(23)

Ein alternativer Bildungsvorschlag für die Dibromide und Methoxybromide basiert auf einem intermediären σ-Alkyleisenkomplex. Hierbei wird das Metallatom mit Brom zuerst oxidiert, weil das Fe-Atom ein energetisch höher liegendes, nichtbindendes d-Orbital als das bindende Metallorbital besitzt.[18,19] Anschließend erfolgt ein nukleophiler Angriff von OCH_3^- oder Br^- auf der Rückseite des Metallatoms, wie bei der Verbindung threo-32 (vgl. Kap. 2.5) vorgeschlagen wurde.



Schema 7: Bildung der Monocarbonylierungsprodukte

(X = Br, OCH_3, L = Br^-, $^-OCH_3$)

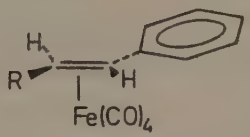
Für die Bildung der Monoinsertionsprodukte (n = 1,2) schlagen wir den in Schema 7 skizzierten Weg über die Zwischenstufe 94 vor, die dem

spektroskopisch nachweisbaren Komplex 6 ähnelt.[11,12] Die Bildung des Produkts 93 erfolgt durch elektrophile Addition des Broms an das Metallatom. Anschließender nukleophiler Angriff des Broms oder Methanols auf die sterisch weniger gehinderte Seite des Olefins bzw. die Rückseite des Metallatoms bringt 94 hervor.
Rosenblum[40] beobachtete bei der Reaktion des (Dicarbonyl) (η^5-Cyclopendienyl) Olefin-eisen(II)-Komplex (Olefin: Cyclopenten und Cyclohexen) einem Komplex mit ähnlicher Struktur wie das postulierte Kation 93- und Malonatanion eine trans-Addition[40,98,100] (vgl. Kap. 2).

Die Verbindung 94 wird durch ein weiteres Mol Brom zum Metallkation 95 oxidiert. Ohne diesen Oxidationsschritt kann keine Insertionsreaktion erfolgen. Dies beobachteten wir schon bei der CO-Einschiebungsreaktion im Styrolkomplex. Umsetzung des Styroltetracarbonyleisenkomplexes mit nur einem Molequivalent Brom in Methanol bringt nur freigesetztes Styrol hervor, während 2,2 Molequivalente Brom die gewünschten CO-Insertionsprodukte liefern. Dies wurde auch durch neueste Untersuchungen von Giering et al.[39] an einer strukturähnlichen Verbindung (η^5-C_5H_5)(L)(CO)Fe CH_3-Komplex (L=CO,Ph_3P, ...) unterstützt, so daß die CO-Insertion beim Eisen (mit formaler Ladung +3) um ΔG = 14 - 15 kcal/mol günstiger als beim Eisen (mit formaler Ladung +2) ist. Die CO-Einschiebungsreaktion (95 → 96) soll unter Retention[18,97] stattfinden, wird aber an unserem System auf ihre Stereospezifität nicht näher untersucht.

Durch die Abnahme der Rückbindung im oxidierten Eisenatom zur Carbonylgruppe[34] und Verringerung der Elektronendichte am Carbonylkohlenstoff wird die Wanderungsbereitschaft der Cycloalkylgruppe zur CO-Einheit stark erhöht. Diese Oxidation und die damit verbundene CO-Einschiebungsreaktion steht im Einklang mit der Oxidationsreaktion an $(CO)_2(\eta^5$-$C_5H_5)$Fe-II-Komplexen mit σ

-gebundener Alkyl[18,34,39-42] Benzyl[43,44] oder 2-Phenylethylgruppe[44], wobei die Oxidationen mit Halogenen, O_2, $CuCl_2$, $FeCl_3$, $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ und elektrochemisch durchgeführt werden. Die Wanderungsbereitschaft der Alkylgruppe zur Carbonylgruppe kann durch die Substituenten an der Alkylgruppe so beeinflußt werden, daß die CO-Einschiebungsreaktionen unterbunden werden, wie bei den cis- und trans-Dichlorethylen- 5,134, Acenaphthylen-8, 3,3-Dimethyl-1-buteneisentetracarbonylkomplexe 14 und den Komplexen 26 und 29 gefunden wurde.



29, R= $-C(=O)-CH_3$

26 $=CO_2CH_3$

Wir erhielten bei den Reaktionen nur cis- und trans-Dichlorethylen bzw. die Produkte der Brom und Methoxybromaddition der organischen Liganden.

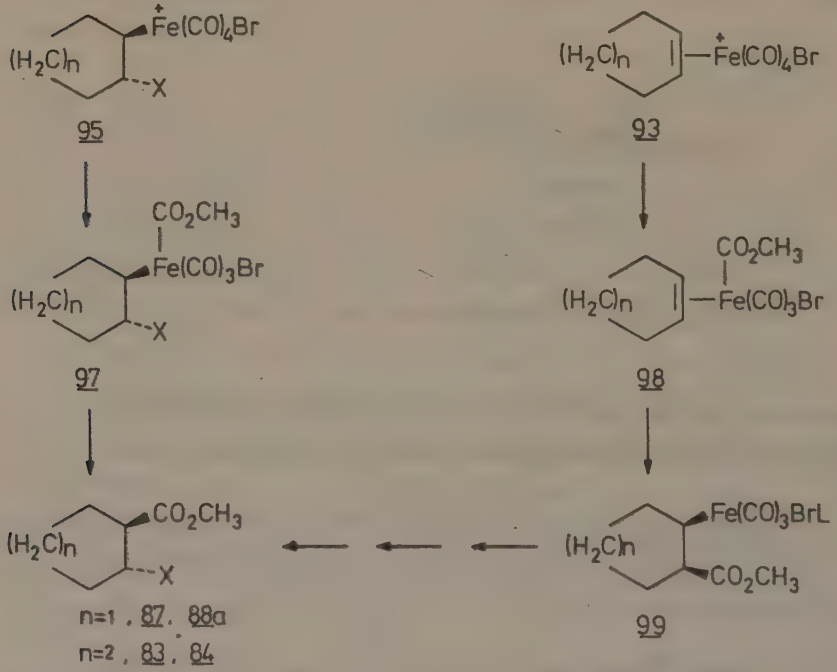
Der gebildete σ-Alkylkomplex 96 ist unter den Reaktionsbedingungen so instabil, daß er mit OCH_3^- unter Ausbildung der Monoinsertionsprodukte 87, 88a bzw. 83 und 84 sofort weiter reagiert.

Die für die Carbonylierungsreaktion notwendige Ein- oder Zwei-Elektronenoxidation kann durch das Bromatom zustande kommen (s. Gl. 14),[13,34,44]

Im Gegensatz zum positivierten Metallatom (+3) beobachtete Collman eine schnelle Alkylwanderung im Komplex-Typ[45] [Alkyl $Fe(CO)_4Na$]mit negativ geladenem Eisenatom (-2). Er postulierte aus kinetischen Messungen, daß

eine CO-Einheit weniger elektronenziehende Eigenschaften besitzt, deren Sauerstoff mit Natrium koordiniert ist. Der Elektronenüberschuß am Eisenatom und die Elektronendonoreigenschaft dieser CO-Gruppe beschleunigen die Alkylwanderung zur Carbonylgruppe.

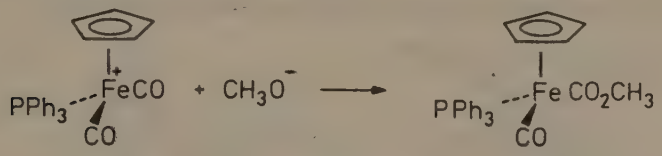
Für die Bildung der Monoinsertionsprodukte ist ein anderer alternativer Mechanismus bei ähnlichen Komplexen[18,43] diskutiert worden (Schema 8)



Schema 8: Bildung der Ester aus Methoxycarbonylkomplexen

(L = Br^-, OCH_3^-)

Da die Existenz der Metalloester des Eisens[46-52] analog 97 und anderer Metalle[23,47,53-56] bekannt sind, könnte auch hier Methanol nukleophil eine Carbonylgruppe im positivierten Komplex 95 analog zum (Dicarbonyl) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(Ph_3P)Fe$-Kation angreifen.[46,47]

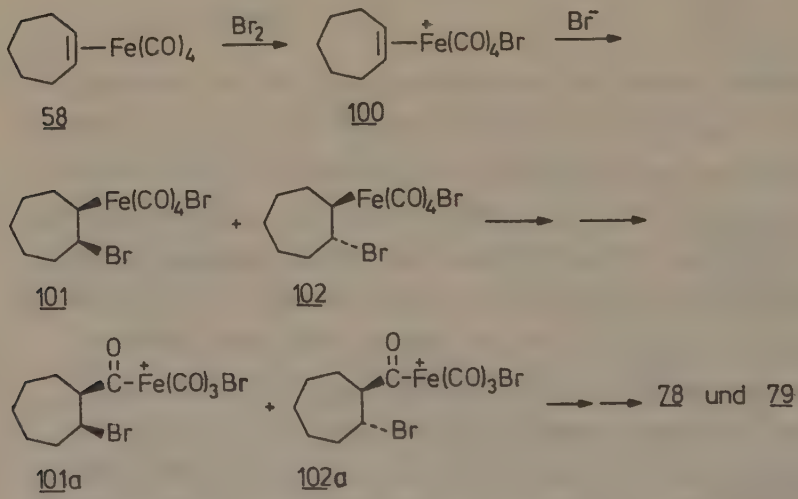


Anschließend entstehen die Monoinsertionsprodukte durch die Übertragung der Estergruppe an das Cycloalken. Wie Stille[23] für Palladium-II-katalysierte Reaktionen vorgeschlagen hatte, kann das Methanol das positiv geladene Metallatom angreifen und durch Übertragung der Ester-Einheit die Verbindung 99 liefern. Die reduktive Eliminierung oder der Rückseitenangriff des Metallatoms liefern die Insertionsprodukte. Da die Umsetzungen von Styroltetracarbonyleisenkomplex mit 1 Mol Brom lediglich freies Styrol lieferten, glauben wir, daß die Insertionsprodukte nicht aus der Zwischenstufe 98 oder 94 (mit formaler Ladung +2) entstehen können. Erst nach einer weiteren Oxidation des Metallatoms (mit formaler Ladung +2) entstehen können. Erst nach einer weiteren Oxidation des Metallatoms (mit formaler Ladung +3) können über die Verbindungen (94 → 95 → 97 →) bzw. (98 → 99 →) die Insertionsprodukte gewonnen werden.

Allerdings wurde auch über CO-Insertionen bei Alkyleisenkomplexen mit formaler Ladung (+2) berichtet[18,57-60], abersie verliefen alle nur unter drastischen Bedingungen (Temp. und Druck) oder bei sehr gespannten Komplexen[60], und auch unter Einwirkung von starken Lewis-Basen ($P(OCH_3)_3$, $P(OPh)_3$, PMe_3, ...)[57,62,63], so daß diese CO-Einschiebungsreaktionen nicht mit denen

in dieser Arbeit vorgestellten, verglichen werden sollten.

Als Monoinsertionsprodukte ausgehend von Cycloheptenkomplex 58 bzw. trans-Cyclooctenkomplex 54 erhielten wir ein Gemisch aus trans- und cis-2-Bromcycloheptancarbonsäuremethylester 78 und 79 (60:40) bzw. reines trans-2-Bromcyclooctancarbonsäuremethylester 67 und trans-2-Methoxycyclooctancarbonsäuremethylester 66a (Spuren)

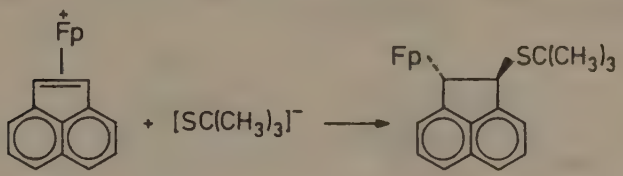


Schema 9: Bildung der Monoinsertionsprodukte des Cyclohepten-Komplexes 58

Die Bildung der Substanz 100 erfolgt durch elektrophile Addition eines Bromatoms an 58. Anschließend erfolgt ein nukleophiler Angriff von Br^- sowohl in syn als auch anti-Stellung zum Metallatom, obwohl der syn-Angriff sterisch ungünstig sein sollte.

Man beobachtete bei der strukturähnlichen Verbindung $(CO)_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)$ (Acenaphthylen)Fe(II)-Kation[99,98] mit sterisch anspruchsvollerem Nukleophil

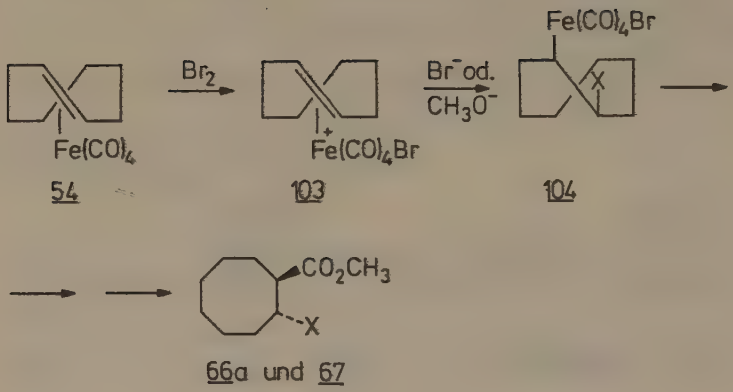
wie z.B. $^{-}S\,C(CH_3)_3$ eine trans-Addition[38], ebenso bei analoger Reaktion von $(CO)_2(\eta^5\text{-}\,C_5H_5)$ (Cyclopenten oder Cyclohexen) Eisen-II-Kation[44,99] mit Malonatanion (z.B. $CH(CO_2C_2H_5)_2^{-}$)[44] (s. S. 46)[98,100]



Fp: $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2Fe$

Die Bildung der Insertionsprodukte von den Cyclopenten- und Cyclohexenkomplexen 62 und 60 kann nur über eine trans-Addition des Nukleophils zum Metallatom an das Olefin formuliert werden. Offensichtlich wird mit steigender Zahl der C-Atome im Ring die sterische Hinderung des Ringes so weit erhöht, daß eine trans-Addition nicht so leicht möglich ist. Die sterische Hinderung des Metallatoms wird teilweise kompensiert, so daß ein nukleophiler Angriff sowohl von der oberen, als auch von der unteren Seite des Ringes stattfinden kann. Die weiteren Reaktionsschritte für die Bildung der Produkte können analog wie in Schema 7 oder auch alternativ wie in Schema 8 formuliert werden (s. Schema 9).

Die Bildung der Monoinsertionsprodukte von dem trans-Cyclooctenkomplex 54 kann über einen cis-Angriff des Nukleophils zur Metallseite an das Olefin formuliert werden.



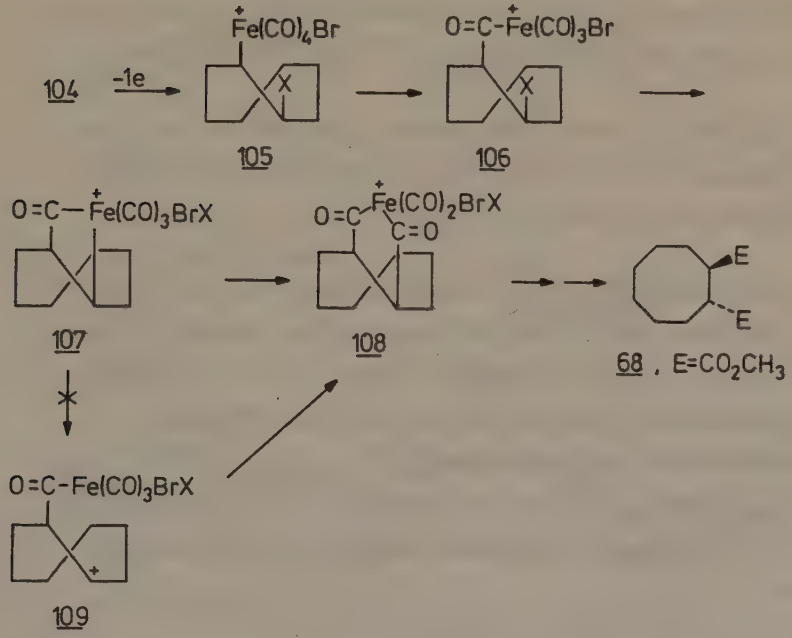
Schema 10: Bildung der Monoinsertionsprodukte von trans-Cyclooctenkomplex 54 (X = Br, OCH_3)

Die Bildung des Produktes 103 erfolgt durch elektrophile Addition des Broms an das Metallatom. Anschließend findet ein nukleophiler Angriff (Br^- oder CH_3O^-) cis- zum Metallatom an das Olefin statt unter Ausbildung der Zwischenstufe 104. Wie oben schon erwähnt, haben wir die Insertionsprodukte von trans-Cyclooctenkomplex 67 und 66a mit trans-Konfiguration erhalten. Hier verhindert das trans-Cycloocten einen nukleophilen Angriff trans- zum Metallatom in dem Maße, daß trotz sterischer Hinderung des Metallatoms der cis-Angriff des Nukleophils zum Metall an das Olefin begünstigt wird. Eine ähnliche sterische Hinderung des Cyclooctens bei der Bromaddition in Methanol läßt bevorzugt cis- vor dem trans-Angriff des OCH_3^- zum Zuge kommen.[80-83] Cis-Cycloocten verhält sich gegenüber $Tl(CF_3CO_2)_3$ anders als Cyclohexen.[84]

Die weiteren Schritte, die in Schema 7 und 8 für die Bildung der Monoin-

sertionsprodukte von Cyclopenten- und Cyclohexenkomplex 62 und 60 formuliert wurden, können analog für die Bildung der Insertionsprodukte 66a und 67 des trans-Cyclooctenkomplex 54 vorgeschlagen werden.

Für die Bildung der Diinsertionsprodukte 68 des trans-Cyclooctenkomplexes 54 schlagen wir den in Schema 11 skizzierten Weg über Komplex 106 vor.



Schema 11: Bildung der Diesterprodukte von trans-Cyclooctenkomplex 54 (X = Br, OCH_3)

Die Bildung der Verbindung 106 kann analog zu den Monoinsertionsprodukten der Cyclopenten- 62 und Cyclohexenkomplexe 60 durch Oxidation des Metallatoms unter Ausbildung der Zwischenstufe 105 und anschließende Wanderung des

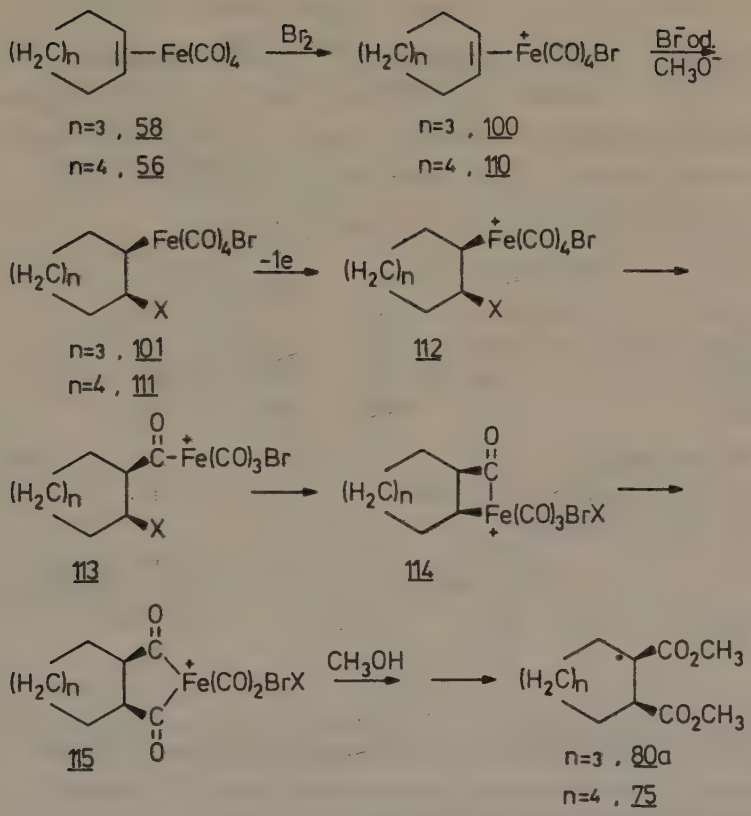
Cycloalkyls zur Carbonylgruppe entstanden sein.

In der Zwischenstufe 106 ist das Metallatom mit 15-Elektronen koordinativ ungesättigt und tendiert daher zur Ausbildung des bekannten Metallacyclobutans (Metalle: Fe, Cr, Mo, W)[101-105] 107. Hier ist die Rückbindung zwischen den weiteren Carbonylgruppen und dem Metallatom mit der Ladung (+4) drastisch vermindert[34], daraus resultiert eine Verringerung der Elektronendichte am Carbonylkohlenstoff und eine erneute Wanderung des Liganden unter Ausbildung eines Metallacyclopentans 108[106-109,113,114] ist möglich.

Da wir ausgehend von trans-Cyclooctenkomplex 54 nur den trans-Cyclooctan-1,2-dicarbonsäuredimethylester 68 isolieren konnten, sollte die Bildung der Zwischenstufe 109 ausgeschlossen sein.

Die beiden Acetylgruppen am positivierten Eisen müssen gegen einen nukleophilen Angriff so aktiviert sein, daß sich leicht die Verbindung 68 bilden kann. Br^- kann ebenfalls als Nukleophil fungieren, aber das so gebildete Säurehalogenid kann in Gegenwart von OCH_3^- nicht unter Bildung eines Säurehalogenids mit diesem konkurrieren.
Durch die gefundene Stereochemie des Diesters kann die Diinsertionsreaktion am trans-Cyclooctenkomplex 54 eindeutig als ein cis-Prozeß klassifiziert werden.

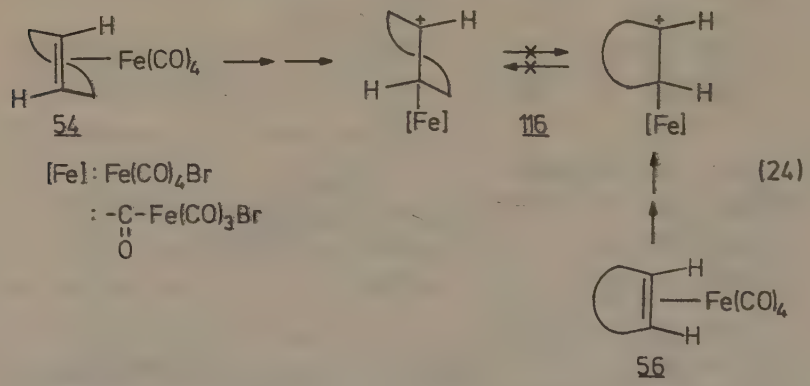
Auch an den Systemen mit ungespannten Cycloalkenen, wie es in 58 und 56 vorliegt, soll der Mechanismus der Bildung der 1,2-Diesterprodukte auf ihre cis-Stereospezifität geprüft werden.
Da wir ausgehend von cis-Cycloalkentetracarbonyleisenkomplexe 56 und 58 nur cis-1,2-Diesterprodukte mit cis-Konfiguration erhielten, kann auch hier die Bildung der 1,2-Diesterprodukte 75 und 80a über ein cis-



Schema 12: Bildung der Diesterprodukte ausgehend von cis-Cycloheptenkomplex 58 und cis-Cyclooctenkomplex 56

Prozeß (analog zur Bildung der 1,2-Diester von trans-Cyclooctenkomplex 54), wie im Schema 12 dargestellt wird, formuliert werden.

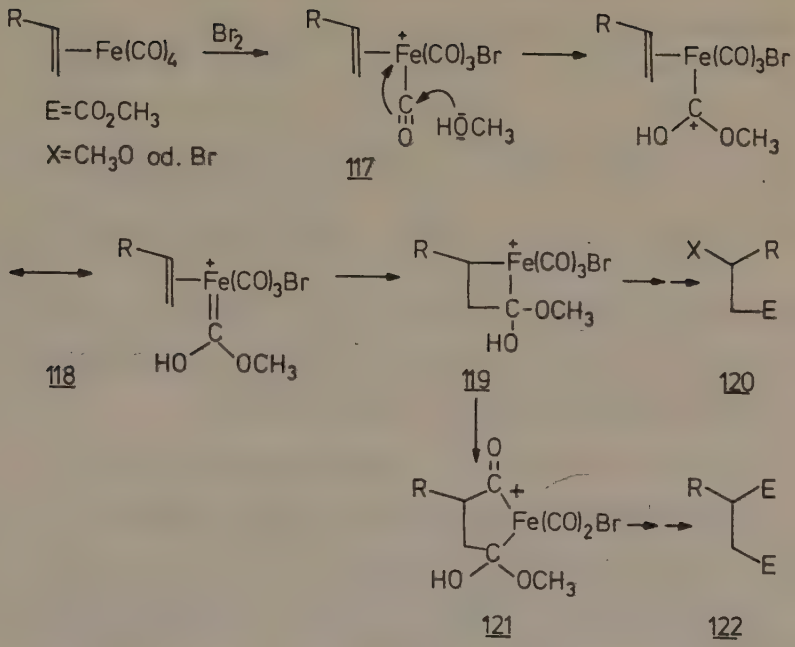
Da wir keine merkliche Beeinflussung auf die Bildung der Mono- und 1,2-Diesterprodukte bei den Styrolkomplexen 11 durch p-Substituenten feststellen konnten, glauben wir, daß keine stärkeren Partialladungen während der Insertionsreaktion auftreten. Gegen das Durchlaufen eines Benzylcarbeniumions und die damit verbundene freie Drehbarkeit um die C_1-C_2-Bindung sprechen auch unsere Beobachtungen am trans-Cycloocten- 54 und cis-Cyclooctenkomplex 56, da sowohl die erste als auch zweite Carbonylgruppe auf der gleichen Seite der Doppelbindung insertiert sein muß (cis-Prozeß)



(24)

und daher ein intermediäres Carbeniumion 116 mit Fe-Alkyl-oder Fe-Acetylverbindung zum Ring und die freie Drehbarkeit um die C-C-Bindung ausgeschlossen werden kann (Gleichung 24),

Zum Schluß soll ein weiterer Mechanismus der "Carben-Mechanismus" für die Insertionsprodukte interpretiert werden. Er kann sowohl für acyclische- als auch cyclische Alkentetracarbonyleisen-Komplexe gültig sein.



Schema 13: Bildung von CO-Insertionsprodukten von cyclischen und acyclischen Komplexen durch "Carben-Mechanismus"

Die Bildung der Verbindung 117 kann über Bromaddition und anschließendem nukleophilen Angriff von Methanol auf den Carbonylkohlenstoff erfolgen. Die Carbenkomplexe des Eisens, analog Verbindung 118, sind in der Literatur[102,110-112,115] bekannt und frei isolierbar. Ebenso die als Zwischenstufe formulierten Metallacyclobutane 119[102-105] wurden in der Metathesereaktion als wichtige Intermediate postuliert. Der aufgezeigte Weg erklärt plausibel die Regioselektivität (z.B. R = Phenyl) bei der Bildung

von (X = Br, OCH_3) 120 aus der Ausgangsverbindung.[13,27]

Das positivierte Carben in der Verbindung 118 greift das Ende der komplexierten Doppelbindung (analog der "Wittig-Reaktion") an. Hierbei können zusätzliche sterische Effekte auftreten. Die Spaltung der σ-Eisenbindung in 119 kann durch einen S_N1 oder S_N2 Angriff zum Monoinsertionsprodukt 120 führen. In Konkurrenz zur Vierringbildung stehen die Reaktionen, bei denen ein externes Nukleophil am polarisierten Olefin unter Bildung von σ-Alkylkomplexen angreifen und analog zu Schema 2 und 8 weiterreagieren.

Der nukleophile Angriff (Br^- oder OCH_3^-) an die Verbindung 119 muß von der Rückseite des Metalls erfolgen, so daß die gebildeten Monoinsertionsprodukte mit trans-ständigen Substituenten versehen sind.

Zwei elektronenziehende Gruppen (Cl, $-COCH_3$, $-CO_2CH_3$) in 1,2-Stellung an der Doppelbindung werden erwartungsgemäß die interne Carbenreaktion zur Ferracyclobutanbildung stark verlangsamen, den nukleophilen Angriff auf die Doppelbindung aber beschleunigen. In der Tat findet man bei der Umsetzung von cis-Dichlorethyltetracarbonyleisen ein σ-Alkylkomplex[12] 6. Die 1,2-Diesterbildung 122 erfolgt über eine zweite CO-Insertion und muß aufgrund der Ringstruktur von 119 durch einen cis-Prozeß entstehen.

Im folgenden sollen noch einmal kurz die experimentellen Ergebnisse zusammengefaßt werden, die Aufschluß über den Ablauf von Mono- und Diinsertionsprodukte geben können.
Die in Kapitel 2.5 und 3.3 vorgeschlagenen Mechanismen sollen im Hinblick auf die Gesamtergebnisse gewertet und nochmals klar umgrenzt werden.

Initiierender Schritt ist in der Regel ein trans-Angriff des Nukleophils zum Metallatom an das Olefin. Handelt es sich aber um eine sterisch ge-

hinderte Doppelbindung (wie z.B. im trans-Cyclooctenkomplex-54 oder im Cycloheptenkomplex 58) so kann der sonst nicht günstigere cis-Angriff eine Rolle spielen. Dies spiegelt sich in der Stereochemie der Endprodukte wider (Tab. 12).

Tabelle 12: Zusammenfassende Darstellung der Insertionsprodukte aus Cycloalken-Komplexen

Cycloolefin-Komplexe	Ringgröße	Monoinsertions-produkte	Diinsertions-produkte	Angriffsart[a)]
62	5	trans(87,88a)	-	trans
60	6	trans(83, 84)	-	"
58	7	trans-78 ,cis-79 trans/cis(60:40)	cis-88a	cis/trans
cis-56	8	——	cis-75	cis
trans-54	8	trans-(66a,67)	trans-68	cis

a) Postulierte Angriffsart des Nukleophils im Primärschritt an den Cycloalkenkomplex

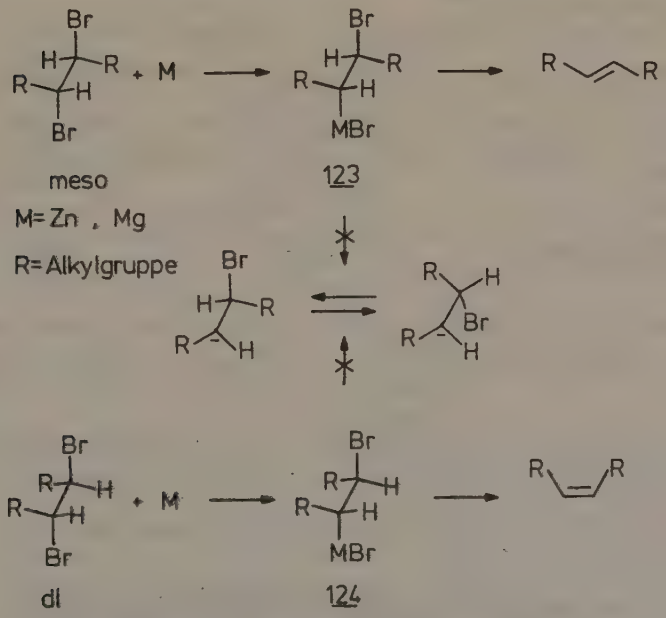
Augenscheinlich treten nur dann Diinsertionsprodukte auf, wenn ein anfänglicher cis-Angriff des Nukleophils an das Olefin erfolgt. 1,2-Diesterprodukte lassen sich gut über die in Schema 11 und 12 vorgestellten Ferra-Cyclobutane107 und 114 erklären.

Offensichtlich sind trans-konfigurierte Acylkomplexe, wie die aus dem trans-Angriff des Nukleophils an Cyclopenten 62, Cyclohexenkomplex 60 bzw. Cycloheptenkomplex 58 gebildeten (96 bzw. 102a) nicht zur Ausbildung eines Ferracyclobutans fähig, eine weitere CO-Einschiebung und damit die Ausbildung von Diesterverbindungen ist daher blockiert.

Sie haben nur die Möglichkeit durch Angreifen des Methanolanion stabile Monocarbonylierungsprodukte 83, 84, 87, 88a und 78 zu bilden.
Nach dem in Schema 13 vorgestellten "Carbenmechanismus" sollte man auch für Cyclopenten- und Cyclohexenkomplex Diinsertionsprodukte erwarten, da sowohl die Mono- als auch die Diinsertionsprodukte über eine einheitliche Zwischenstufe 119 verlaufen sollten. Zudem sollte ausgehend von Cycloheptenkomplex 58 eine einheitliche trans-Stereochemie der Monoinsertionsprodukte erwartet werden und die Bildung der Insertionsprodukte unabhängig von der zugesetzten Brommenge sein. Dieser Mechanismus scheint uns daher wenig wahrscheinlich. Die in Schema 2 und 8 aufgestellten Mechanismen, abgeleitet von Palladium-katalysierten Insertionen, können zwar nicht ausgeschlossen werden, sie erklären zum einen aber nicht so eindeutig die Selektivität der Mono- und Diesterprodukte für die verschiedenen Ringe, zum anderen sollte die Tendenz zur Wanderung von Fe(II) deutlich geringer sein als Fe(III)[39], so daß eine Oxidation zum Fe(III) einer möglichen Wanderung immer vorgeschaltet sein sollte.

4. Enthalogenierung von meso- und dl-1,2-Dibrom-1,2-dichlorethan

Sowohl die Bromaddition als auch die Entbromierung von vicinalen Dibromalkanen durch diverse Metalle[116] (Zn, Mg)$^{+)}$ oder durch Jod- und Bromanionen[117,118] verläuft nach Befunden von mehreren Arbeitsgruppen nahezu vollständig stereospezifisch "trans", wenn die Gruppe R vicinaler Dibromide eine Alkylgruppe ist (Schema 14). Bei der Eliminierung von R≠R oder mit R = Phenyl, $-CO_2R$ erhält man das thermodynamisch begünstigtere Eliminierungsprodukt unabhängig[116], ob man von der threo- oder erythro-Verbindung ausgeht. Für den Mechanismus, der den stereochemischen Verlauf der Enthalogenierung erklären soll, werden unterschiedliche Wege vorgeschlagen.

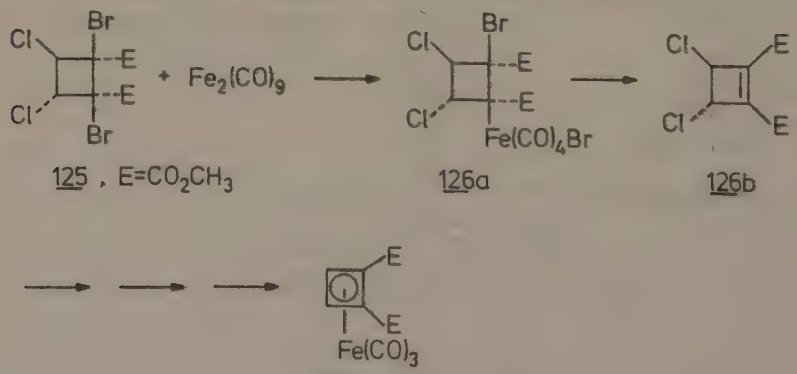


Schema 14: Verlauf der Eliminierungsreaktion (R = Alkylgruppe)

Das Metallatom mit seinem freien Elektronenpaar greift als Nukleophil das Halogen an und überträgt das Elektronenpaar zum Halogenatom. Der gebildete Organometallkomplex 123 und 124 ist nicht so sehr stabil und verschiebt das Elektronenpaar von der C_1-Br-Bindung zur C_1-C_2-Bindung, es erfolgt eine konzertierte Eliminierung des MBr_2 (trans) aus dem Metallkomplex. Die Entstehung eines freien Carbanions und die damit verbundene freie Drehbarkeit wurde aufgrund des einzig gebildeten cis- bzw. trans-Alkens ausgeschlossen[116] (s. Schema 14).

Zum ersten Mal gelang Emerson[120] die Eliminierungsreaktion an cis-Dichlorcyclobuten bzw. trans-Dibrombenzocyclobuten mit Nonacarbonyldieisen $Fe_2(CO)_9$ 13

Eine analoge Enthalogenierung mit anschließender Komplexierungsreaktion wurde bei der Umsetzung des Diesters 125 mit dreifachem Oberschuß von $Fe_2(CO)_9$ 13 formuliert.[11,121,122]



125 , $E=CO_2CH_3$ 126a 126b 126c

+) Im Gegensatz zum Zn, Mg läuft die Eliminierungsreaktion mit Natrium nicht stereospezifisch, da Natrium mit Halogen unter Bildung von NaBr reagiert, das so entstandene Radikal kann schnell isomerisieren. Die Ablösung des zweiten Halogens durch ein weiteres Na liefert ein Gemisch aus cis- und trans-Isomere[116,119]

Da Eisenpentacarbonyl unter den Reaktionsbedingungen gegenüber dem Diester 125 inert ist, kann für die Eliminierung und Komplexierung des Liganden das Eisentetracarbonyl verantwortlich gemacht werden,[121] welches aus dem Zerfall von $Fe_2(CO)_9$ gemäß Gleichung 25 hervorgeht.

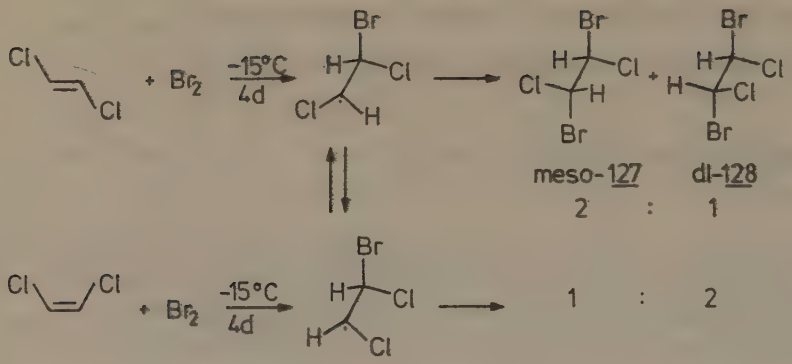
$$Fe_2(CO)_9 \longrightarrow Fe(CO)_5 + Fe(CO)_4 \qquad (25)$$

Das so koordinativ ungesättigte Eisentetracarbonyl($Fe(CO)_4$) schiebt sich in die C-Br-Bindung unter Bildung eines instabilen σ-Alkylkomplex 126a ein, das durch eine cis-Eliminierung der $Fe(CO)_2Br_2$-Gruppe 126b hervorbringt. Weitere Eliminierung des Chlors und anschließende Komplexierung liefert den Cyclobutadieneisentricarbonylkomplex 126c.

Es ist von besonderem Interesse, die Eliminierungsreaktion von dl und meso-1,2-Dichlorethan mit Metallen (Zn, Mg) und $Fe_2(CO)_9$ 13 näher zu untersuchen, da die Bromaddition an cis-1,2-Dichlorethylen bzw. trans-1,2-Dichlorethylen nicht stereospezifisch verläuft.[123]

Wir erhielten ein Gemisch aus dl- und meso - Isomer bei der Umsetzung von cis-1,2-Dichlorethylen (das durch photochemische Belichtung von trans-1,2-Dichlorethylen gewonnen wird)[124] bzw. trans-1,2-Dichlorethylen mit equimolarem Brom bei -15°C (Schema 15).

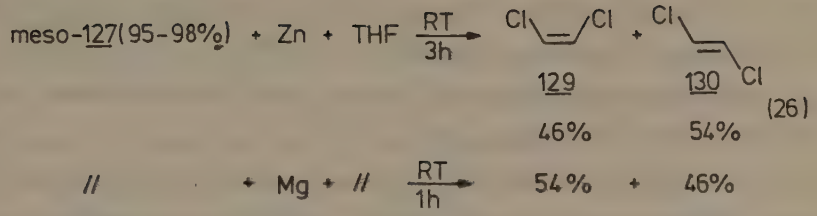
Die Bildung der Produkte 127 und 128 läßt sich über eine radikalische Zwischenstufe erklären.[123a] Die Trennung der beiden Isomeren 127 und 128 mit Hilfe der Gaschromatographie[123a] und Dünnschicht- und Flüssigkeit-



Schema 15: Bildung des meso-und dl-1,2-Dibrom-1,2-dichlorethans

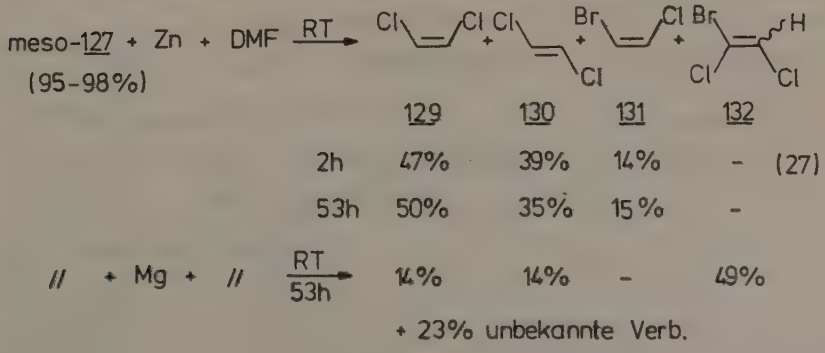
chromatographie oder Destillation bei vermindertem Druck führten nicht zum Erfolg . Jedoch gelang es uns, das meso-Isomere 127 aus dem Gemisch (2:1) durch mehrfache Umkristallisation aus Pentan aufgrund seiner schlechteren Löslichkeit bei -80°C bis zu 95 - 98 % anzureichern. Versuche des dl-Isomere 128 auch durch Tieftemperatur Kristallisation aus Pentan oder anderen Lösungsmitteln zu trennen, war nicht möglich.

Um einen Einblick in den stereochemischen Verlauf der Enthalogenierungsreaktion der vicinalen Dibromide in Gegenwart von verschiedenen Reduktionsmitteln und gleichzeitig eine Vergleichbasis für den Verlauf der Umsetzungen mit Nonacarbonyldieisen $Fe_2(CO)_9$ zu gewinnen, haben wir Umsetzungen von meso-1,2-Dibrom-1,2-dichlorethan (95 - 98 %) mit Metallen (Zn, Mg) durchgeführt (Gl. 26).



Bei der Umsetzung von 127 mit Zn bzw. Mg bildeten sich in THF bei Raumtemperatur ein Gemisch aus cis- und trans-Dichlorethylen 129 und 130 im Verhältnis (1:1). Eine Parallelreaktion (cis- und trans-Dichlorethylen in Gegenwart von Zn oder Mg in THF wird 2 d bei RT gerührt) zeigt, daß cis- und trans-Dichlorethylen 129 und 130 unter den Reaktionsbedingungen stabil sind und sich nicht ineinander umwandeln. 129 und 130 sind also Primärprodukte, eine stereospezifische Eliminierung der vicinalen Dibromide von meso-127 ist damit ausgeschlossen.

Die Umsetzungen von meso-127 mit Zink bzw. Magnesium in DMF verläuft im Hinblick auf die Entbromierung analog zur Umsetzung in THF, zusätzlich treten HBr- und BrCl-Eliminierungsprodukte auf (Gl. 27).



Das ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung 131 zeigt bei δ = 6,55 bzw. 6,73 ppm jeweils ein Dublett mit der Kopplungskonstante ^3J = 5.5 Hz, die dem H-CCl bzw. H-CBr zugeordnet werden. Aus der kleinen Kopplungskonstante (^3J = 5.5 Hz) läßt sich die cis-Anordnung der Protonen ablesen.[125]

Das Massenspektrum weist mit einem M^+-Peak bei 144/142/140 im Verhältnis (11/46/37) auf die Konstitution 131 hin.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung 132 zeigt ein Singulett bei δ= 6,6 ppm.

Im Massenspektrum erscheint der M^+-Peak bei 174/176/178 im Verhältnis (50/80/35).

Die Fragmentierungen des Broms und Chlors deuten auf die Verbindung 132 hin.

HBr-Eliminierungsprodukte wurden auch bei der Umsetzung von meso- bzw. dl-2,3-Dibrombernsteinsäuredimethylester in DMF mit Zink bzw. Magnesium ebenfalls beobachtet.[126]

Die Enthalogenierung der vicinalen Halogenide mit $Fe_2(CO)_9$ 13 in Lösungsmitteln DMF, THF und CH_2Cl_2 verläuft durch den Angriff des koordinativ ungesättigten Eisentetracarbonyls an die aktive C-Br-Bindung[121,127-129] (Gl. 28).

meso-127(95-98%) + $Fe_2(CO)_9$	$\xrightarrow{RT}$	129	+	130	+ unbekannte Verb.	
	THF/2h	51%		49%	-	
	DMF/23h	22%		74%	4%	
	/7d	20%		80%	-	(28)
	CH_2Cl_2/4h	65%		35%	-	
	/23h	63%		37%	-	

Das THF nimmt in bezug auf 13 eine besondere Rolle innerhalb der anderen Lösungsmittel[130] (z.B. die Reaktion in THF bzw. Diethylether läuft 200:1 schneller) ein. Es erhöht die Reaktivität von $Fe(CO)_4$. Es ist daher nicht verwunderlich, daß die Entbromierung in THF völlig stereounspezifisch verläuft.[126,130] Dagegen nimmt die Eliminierungsreaktion in DMF einen stereoselektiven (trans-Elim.) Verlauf ein.[126]
Die Annahme, daß cis-Dichlorethylen in Gegenwart von $Fe(CO)_5$ unter den Reaktionsbedingungen zum trans-Dichlorethylen (80 %) isomerisieren könnte, wurde durch einen Testversuch widerlegt.

dl-1,2-Dibrom-1,2-dichlorethan 128 konnte nicht isomerenrein getrennt werden, so wurde ein Gemisch von meso-127/dl-128 (29:71) um die Enthalogenierungsreaktion zu untersuchen.

meso-127/dl-128 (29:71) + Zn ⟶		129 +	130	
	THF/1h	77%	23%	(29)
	/24h	79%	21 %	
// + $Fe_2(CO)_9$	RT			
	THF/1h	72%	28%	
	/47h	74%	26%	
	CH_2Cl_2/3h	71%	29%	(30)
	/7h	74%	26%	
	DMF/26h	74%	24%	2% unbekannt

Die Eliminierungsreaktion verläuft hier in allen Fällen mit höherer Stereoselektivität als bei der reinen Verbindung meso-127, so daß man für dl-128 eine recht hohe Stereoselektivität im Sinne einer trans-Eliminierung postulieren kann.

Zum Schluß werden die Ergebnisse kurz zusammengefaßt und diskutiert.

Die Eliminierungsreaktionen von meso-127 mit Zn bzw. Mg in THF lieferte ein Gemisch aus cis- und trans-Dichlorethylen (1:1). Die Bildung der Produkte cis- und trans-Dichlorethylen (1:1) lassen sich über einen cis-[120-122] und trans-[126]Eliminierungsmechanismus oder über ein durch Ablösung der Halogen-Metall-Bindung entstandenes Anion mit freier Drehbarkeit um seine zentrale Bindung erklären.[119,130]

Die Eliminierungsreaktion in DMF brachte neben 1,2-Dichlorethylen andere Eliminierungsprodukte hervor. Sie verlief der obigen Reaktion analog stereounspezifisch. Die Eliminierungsreaktion von 127 mit $Fe_2(CO)_9$ in DMF (cis-129 : 20 % und trans-130 : 80 %) bzw. CH_2Cl_2 (cis-129 : 65 % und trans-130 : 34 %) können über einen trans- bzw. cis-Eliminierungsmechanismus ablaufen, 129 und 130 können aber auch durch Substitution der sich teilweise frei drehenden anionischen Zwischenstufe entstehen.

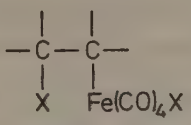
Im Gegensatz zum meso-127 verläuft die Eliminierung von dl-128/meso-127 (71 : 29) mit Zink bzw. Nonacarbonyldieisen in verschiedenen Lösungsmitteln stereoselektiv, so daß man einen trans-Eliminierungsmechanismus vorschlagen könnte.

5. Reaktionen von Tetracarbonyl[η^2-cis- und trans-1,2-dichlorethylen]eisen(0)

Die Enthalogenierung vicinaler Dihalogenide (X = Br, Cl) durch die Behandlung mit Metallen (Zn, Mg) oder $Fe_2(CO)_9$ lieferte freigesetztes Olefin (vgl. Kap. 4).

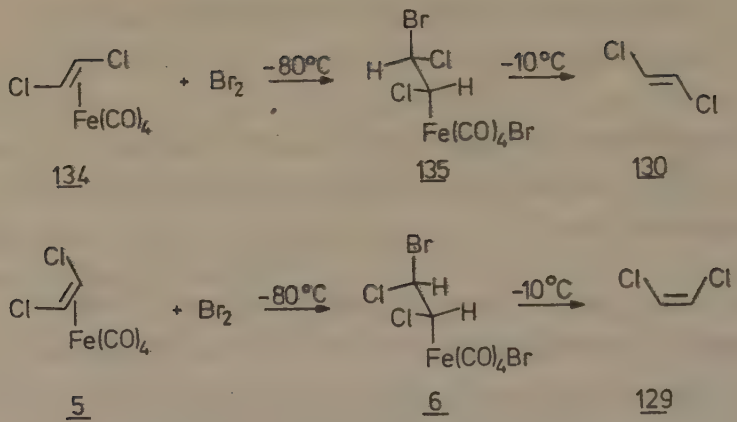
Bei der Umsetzung von 1,4-Dibrombut-2-en und cis bzw. trans-3,6-Dibromcyclohexen mit Nonacarbonyldieisen wurden entsprechende Diene isoliert.[11]

Man postulierte bei den Eliminierungsreaktionen mit $Fe_2(CO)_9$, daß die koordinativ ungesättigte Eisentetracarbonyl-Gruppe die aktivierte C-X-Bindung unter Bildung eines σ-Alkylkomplexes 133 angreift. Eine nachfolgende reduktive Abspaltung der $Fe(CO)_4X_2$-Gruppe könnte einen möglichen Zugang zum Olefin darstellen.



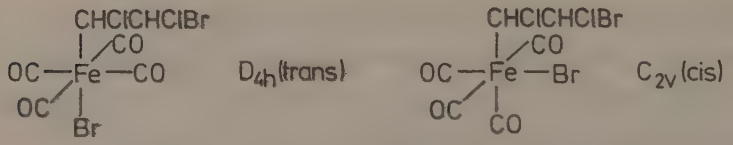
133

Das während der Eliminierungsreaktion postulierte Intermediärprodukt 133 konnte nicht isoliert werden. Komplexe dieses Typs 133 wurden jedoch auf anderem Wege dargestellt,[12] in dem man cis-bzw. trans-1,2-Dichlorethylentetracarbonyleisenkomplexe mit equimolarem Brom bei -80°C umsetzte.



Schema 16: Bildung der σ-Alkylkomplexe 6 und 135

Bei den neu gebildeten σ-Alkylkomplexen 6 und 135 dürfte es sich um die diastereomeren Substanzen threo-6 und erythro-135 handeln. Die Aufnahme der IR-Spektren von 6 und 135 bei tiefer Temperatur zeigte jeweils nur eine C≡O-Bande bei ν = 2085 cm^{-1}. Dieser Befund spricht für die Struktur eines trans-Komplexes mit lokaler D_{4h}-Symmetrie der $Fe(CO)_4$-Gruppe, für eine cis-Struktur mit C_{2v}-Symmetrie hätte man 4 C≡O Banden erwartet.[12,133]

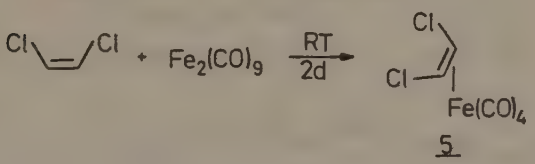


Die Komplexe 6 und 135 sind bis -10°C stabil und spalten kein Olefin ab. Die Bromaddition verläuft innerhalb der ^{1}H-NMR-Fehlergrenze stereospezifisch. Man erhielt jeweils reines trans- bzw. cis-Dichlorethylen

nach der Zersetzung des Komplexes 135 bzw. 6. Dies spricht für eine stereospezifische Bromaddition und Abspaltung. Diese Literaturergebnisse[12] ließen sich von uns nur teilweise reproduzieren. Wir beobachteten für die Freisetzung des Olefins eine unterschiedliche Verteilung der Reaktionsprodukte bei verschiedenen molaren Zusätzen von Brom.

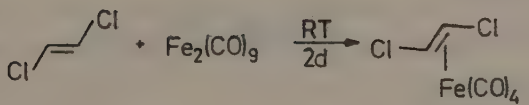
Außerdem schien uns eine Untersuchung der Lösungsmittelabhängigkeit als informativ, zumal die Eliminierungsreaktion des meso-1,2-Dibrom-1,2-dichlorethan 127 mit Nonacarbonyldieisen einen Lösungsmitteleffekt zeigte.

Die Komplexe 5 und 134 wurden aus der Umsetzung von cis- bzw. trans-Dichlorethylen mit Nonacarbonyldieisen hergestellt und isoliert,[131] wobei das Olefin nicht nur als Komplexierungsligand sondern auch als Lösungsmittel fungierte (Gl. 31).



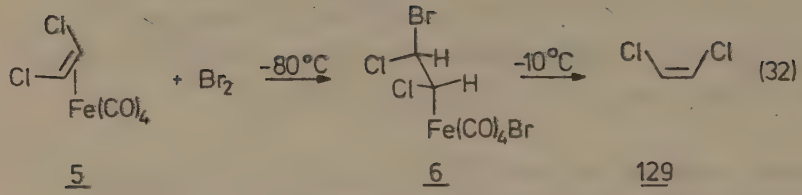
5

(31)



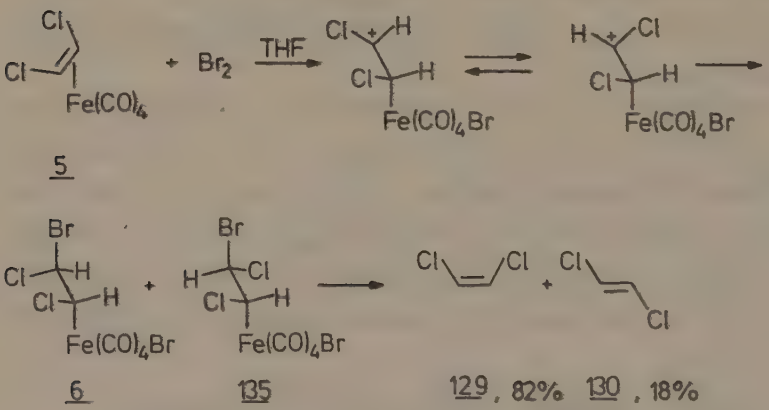
134

Umsetzung von cis-Dichlorethylentetracarbonyleisenkomplex 5 mit equimolarem Brom bei -78°C in Dichlormethan bzw. mit leichtem Überschuß an Brom (Molverhältnisse 1,34:1) liefert freigesetztes cis-Dichlorethylen, wie schon in der Literatur[12] beschrieben wurde (Gl. 32).



5 6 129

Dagegen erhielt man 81,5 % cis-Dichlorethylen und 18,4 % trans-Dichlorethylen, wenn die Umsetzung in THF durchgeführt wurde.



Schema 17: Bildung der Eliminierungsprodukte

Das Brom kann radikalisch oder elektrophil an das Metall addieren, wobei das gebildete radikalische+) oder elektrophile[132] Intermediärprodukt

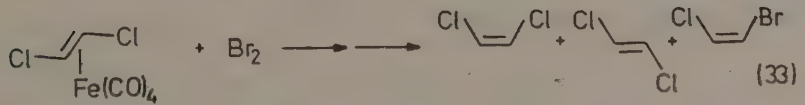
+) Bromaddition an cis- oder trans-Dichlorethylen bei tiefer Temperatur verläuft radikalisch[123a]

in das thermodynamisch günstigere Isomere übergeht. Nach der Addition eines zweiten Broms könnte eine trans-Eliminierung unter Bildung der Produkte 130 (80 %) und 129 (20 %) erfolgen. Da wir bei der Oxidationsreaktion von Styroltetracarbonyleisenkomplexen mit Brom weder partielle Ladungen noch radikalische Spezies beobachten konnten, glauben wir eher an eine stereospezifische Eliminierung[126] von $Fe(CO)_4Br_2$ (s. Tab. 13).

Tabelle 13: Bildung der Entbromierungsprodukte von Tetracarbonyl[η^2-cis-1,2-dichlorethylen]eisen(0) 5

5 mmol	3,7 mol Br_2-Lösung	J_2(fest)	Lösungsmittel ml	129 %	130 %
0,42	0,092g Br_2(0,58 mmol)	—	5ml CH_2Cl_2	100	—
0,49	0,07gBr_2 (0,49 mmol)	—	3ml CH_2Cl_2	100	—
0,4	0,072gBr_2 (0,45 mmol)	—	5ml THF	81,5	18,4
0,43	0,075gBr_2 (0,47 mmol)	—	4ml THF	86,7	13,5
0,38	—	J_2Überschuß	5ml THF	100	—

Umsetzung des trans-Dichlorethylenkomplexes 134 mit verschiedenen Brommengen in Dichlormethan unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen (Gl. 33) verläuft entgegen den Literaturbefunden[12] völlig anders als beim cis-Dichlorethylenkomplex 5.



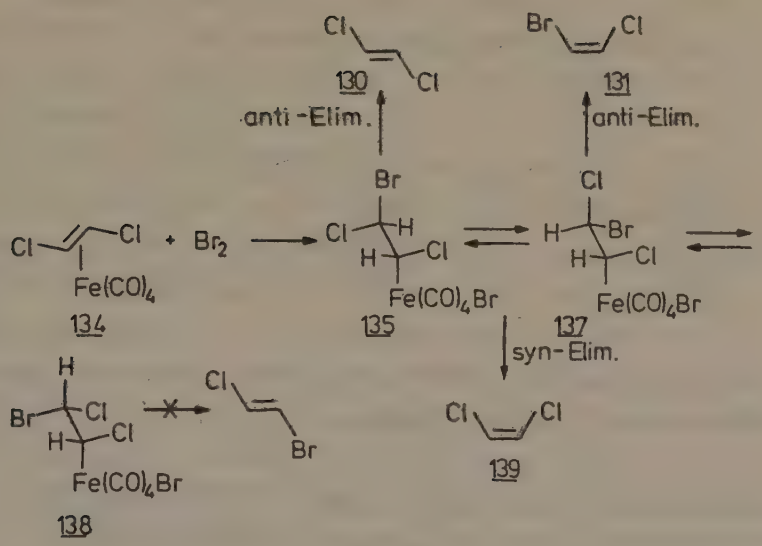
1.1mmol	0.75mmol	in CH_2Cl_2	26%	44%	30%
0.85 //	1.13 //	//	65%	18%	17%

Tabelle 14: Bildung der Entbromierungsprodukte von Tetracarbonyl[η^2-trans-1,2-dichlorethylen]eisen (0) 134

134 mmol	3,7 mol Br_2-Lösung	J_2(fest) mmol	Lösungsmittel	129 %	130 %	131[a] %
1,1	0,12gBr_2(0,75 mmol)	—	5 ml CH_2Cl_2	26,5	43,5	30
0,93	"	—	"	8,1	38,3	54,1
0,85	0,18gBr_2(1.13 mmol)	—	"	65,7	17,9	16,8
0,78	0,09gBr_2(0.56 mmol)	—	"	52	48	—
0,56	—	0,56	4 ml THF	—	100	—
0,68	—	0,68	4 ml THF	—	100	—
0,49	—	1,97	"	—	100	—
0,68	—	0,68	4 ml CH_2Cl_2	—	100	—
0,56	—	0,56	"	—	100	—

a) die spektroskopischen Daten sind in Kap. 4 beschrieben

Hier können für den stereounspezifischen Verlauf der Reaktion von 134 mit Brom Lösungsmitteleffekte und Brommengen verantwortlich gemacht werden. Der gebildete σ-Alkylkomplex steht, wie in Schema 18 gezeigt wird, im Gleichgewicht mit seinem Rotameren ($\Delta G^{\ddagger}$ = 10.5 kcal/mol)[12] bei tiefer Temperatur. Die Bildung der Verbindung cis-1-Brom-2-chlorethylen 131 läßt sich durch eine trans-Eliminierung von $Fe(CO)_4BrCl$ aus dem Rotamerem 137 erklären, obwohl Chlor gegenüber Brom eine 25 bis 50 mal schlechter austretende Gruppe ist.

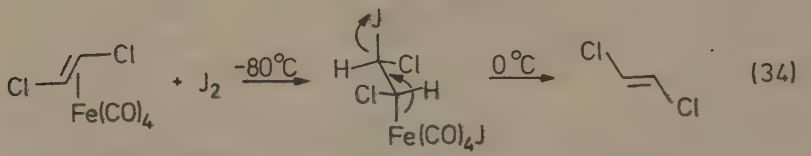


Schema 18: Bildung der Eliminierungsprodukte von Komplex 134

Die Bildung der Produkte 129 und 130 läßt sich über cis- bzw. trans-Eliminierungsreaktion erklären (Schema 18). Der Komplex 134 verhält sich gegenüber Brom in THF analog wie in CH_2Cl_2, in beiden Fällen beobachtet man die Bildung des cis- und trans-Dichlorethylens im Verhältnis (1:1) (s. Tab. 13).

Bei der Umsetzung von 134 mit J_2 verläuft die Eliminierungsreaktion unter Ausbildung von trans-1,2-Dichlorethylen, sowohl in CH_2Cl_2 als auch in THF.

Die Eliminierung von $Fe(CO)_4J_2$ erfolgt völlig stereospezifisch (Gl. 34). Die trans-Stellung des Jodatoms zur $Fe(CO)_4J$ sollte sterisch begünstigt sein, so daß nur trans-Eliminierung stattfinden kann.



134 139 130 (34)

Nur im Falle einer drastischen Erhöhung der J_2-Menge (s. Tab. 14) beobachtet man auch Bildung von 129 (7 %).

Wahrscheinlich sind die Einflüsse des Lösungsmitteleffektes und der umgesetzten Menge der Oxidation so groß, daß eine cis-Eliminierung mit einer trans-Eliminierung konkurrieren kann.

Die hier beobachtete Instabilität der σ-Alkylkomplexe 6 bzw. 135 erklären, warum wir bei der Enthalogenierung der vicinalen Dibromide mit $Fe_2(CO)_9$ 13 das Intermediärprodukt 133 nicht isolieren konnten. Nach dem Einschub der $Fe(CO)_4$ in die C-Br-Bindung erfolgt eine Folgereaktion so schnell, daß der gebildete σ-Alkylkomplex 6 bzw. 135 nicht beobachtet wurde.

6. Zusammenfassung der Ergebnisse und Diskussion

Die Komplexe 11a - e wurden aus der äquimolaren Umsetzung von 12a - e und 13 in hoher Ausbeute hergestellt (s. Tab.1). Die Darstellung des thermisch labilen Komplexes 14 gelang uns durch die thermische bzw. photochemische Umsetzung von 15 und 13 bzw. 16. Die Synthese der Cycloalkenkomplexe 58, 60, 62 wurde photochemisch mit überschüssigem Cycloalken und 16 durchgeführt.+) 54 und 56 sind in der Literatur bekannt.[68,69,70] Die Stabilität der Komplexe steht in Zusammenhang mit dem freien Olefin (s. Tab. 9 und 10). Mit Hilfe von Oxidationsreaktionen an 11a - e konnten große Mengen CO-Insertionsprodukte gewonnen werden (Tab. 4). Ein systematischer Einfluß der p-Substituenten auf die Insertionsprodukte wurde nicht beobachtet,[27] damit ist das Auftreten von radikalischen bzw. partial geladenen Zwischenstufen während der CO-Insertion ausgeschlossen.[15,16,17] Einen Einfluß der Oxidationsmittel (Pyridin-Br_2, Ce^{IV}, Br_2) auf die Produktverteilung wurde festgestellt, so daß man die Bildung der Produkte 18 selektiv erhöhen konnte. Man kann auch mit "gemischten Oxidationsmitteln" die CO-Insertion erfolgreich durchführen. Bei der Umsetzung von 14, 26 und 29 mit Br_2 wurden unter gleichen Reaktionsbedingungen keine Insertionsprodukte erzielt.

Wir führten auch CO-Insertionsreaktionen mit den Cycloalken-Komplexen 54, 56, 58, 60 und 62 durch, um durch die Bestimmung der Stereochemie der gebildeten Insertionsprodukte Aufschluß über den CO-Insertionsmechanismus zu gewinnen. Nach der oxidativen Abbaureaktion wurde eine Parallelität zwischen Ausbeute des gebildeten 1,2-Diesters und der Spannungsenergie des Cycloalkens (Tab. 7 und 15) beobachtet.

Für die Bildung der Produkte haben wir in Kap. 2.5 und 3.3 mehrere mögliche

+) s. Hinweis, Fußnote S. 53

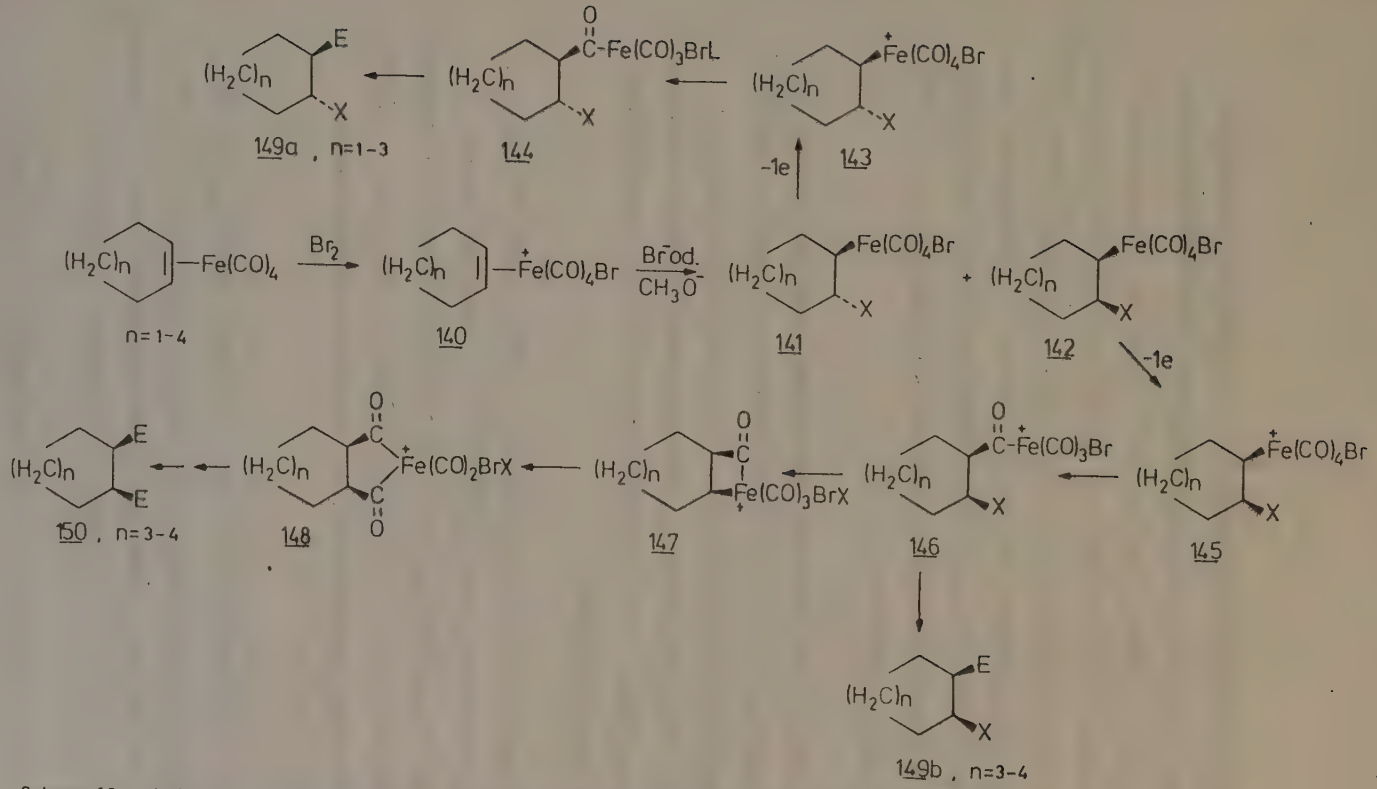
Tabelle 15: Vergleich der Spannungsenergie (E_s) der Cycloalkene mit der Ausbeute der Diesterprodukte

Cycloalken	E_s[kcal/mol] Cycloalken	E_s[kcal/mol] Cycloalkan	1,2-Diester[a] %	Monoinsertionsprodukte[a] %
trans-Cycloocten	17		54,2	13
cis-Cycloocten	8	11,7	3	-
Cyclohepten	7	7,57	14,2	7,8
Cyclopenten	6,8	7,19	-	39
Cyclohexen	2,76	1,35	-	1

a) Die Ausbeuten % sind bezogen auf Ausgangskomplexe

Mechanismen vorgeschlagen und uns im Hinblick auf die Gesamtergebnisse auf den wahrscheinlichsten Mechanismus beschränkt. Schema 19 stellt ihn in allgemeiner Weise für die Cycloalkenkomplexe dar.

Bildung des Produkts 140 erfolgt durch elektrophile Addition an das Metallatom, anschließender nukleophiler Angriff von X auf die sterisch weniger gehinderte Seite bringt 141 oder 142 hervor. Im Falle von 141 ist die trans-Seite zum Eisenrest zugänglicher, bei sterisch anspruchsvollen Olefinen wird die cis-Seite und damit 142 bevorzugt. Dies wird durch Beobachtungen an strukturähnlichen $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2$ (Cyclopenten, Cyclohexen, ...) Fe^{II}-Komplexen mit $^- CH(CO_2CH_3)_2$ unterstützt.[44,98,99] Die sterische Hinderung des Metallatoms kann durch Cycloalken (z.B. cis- und trans-Cycloocten) so überkompensiert werden, daß der nukleophile Angriff syn zur Metallseite unter Ausbildung von 142 erzwungen werden kann. 141 und 142 werden durch ein



Schema 19: Bildung der Mono- und Diinsertionsprodukte von Cycloolefintetracarbonyleisenkomplexen (X = Br, OCH_3; L = Br^-, OCH_3^-, E = CO_2CH_3)

weiteres Brom zu 143 bzw. 145 oxidiert (vgl. unsere Ergebnisse an Styrol-Komplexen) und die damit verbundene Alkylwanderung[18,34,39-44] zur CO-Gruppe unter Bildung von 146 bzw. 144 (vgl. Kap. 3.3) forciert. Nach erfolgter CO-Einschiebung ist das Metallatom mit 15-Elektronen koordinativ ungesättigt und kann durch Angliederung des X's unter Bildung von Ferracyclobutan 147[101-105] weiter reagieren. Befindet sich aber die X-Gruppe in anti-Stellung zur Metallseite, so sollte die Bildung des Metallocyclobutans aufgrund des sterischen Effektes erschwert werden. Die Acetylgruppe in 144 und 146 kann durch OCH_3^--Angriff 149a bzw. 149b liefern.

Diese Vermutung wird durch unsere Beobachtungen an den Cycloalkenkomplexen unterstützt, da wir im Falle des Cyclopentens und Cyclohexens nur Monoinsertionsprodukte 87, 88a, 83 und 84 mit trans-Konfiguration, dagegen im Falle des trans-Cyclooctens bzw. Cycloheptens, sowohl Monoinsertionsprodukte trans-66a,-67 bzw. cis-79 und trans-78 als auch Diinsertionsprodukte trans-68 bzw. cis-80a erhielten.

Die Bildung des 1,2-Diesters verläuft über ein Metallacyclobuten 147, weitere CO-Insertion liefert 148[106-109,113,114] und anschließender OCH_3^--Angriff (vgl. Kap. 3.3) bringt den 1,2-Diester hervor. Da wir ausgehend von trans-Komplex 54 bzw. cis- 56, 58 1,2-Diester mit trans- bzw. cis-Stereochemie erhielten, muß die Bildung des Diesters über einen cis-Prozeß ablaufen (s. Gl. 24).

Die Eliminierungsreaktion von meso-127 mit Zn, Mg und $Fe_2(CO)_9$ 13 in THF verläuft völlig stereounselektiv und in DMF bzw. CH_2Cl_2 mit 13 stereoselektiv. Im Gegensatz zum meso-127 verläuft die Eliminierungsreaktion von dl-128/meso-127 (71:29) mit Zn bzw. 13 in verschiedenen Lösungsmitteln stereoselektiv.

Die Ergebnisse der Literatur[12] für die Umsetzung von 5 und 134 mit ver-

schiedenen Oxidationsmitteln und Lösungsmitteln konnte für 5 reproduziert werden, für 134 jedoch nicht.

7. Beschreibung der Versuche

Alle Reaktionen mit metallorganischen Substanzen, soweit nicht anderserwähnt, wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Argonatmosphäre durchgeführt (Schlenk-Technik).
Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch durch mehrstündiges Sieden unter Rückfluß gehalten und anschließende Destillation gereinigt und absolutiert. Für chlorierte Kohlenwasserstoffe sowie Pentan, Hexan und Benzol fand dabei Diphosphorpentaoxid (Sicapent, Fa. Merck), für Diethylether und Tetrahydrofuran Lithiumaluminimumhydrid Verwendung.
Getrocknete Lösungsmittel wurden außerdem von den Firmen Baker und Merck (Methanol, Dichlormethan und Aceton) bezogen. Zur Verdrängung des in den Lösungsmitteln vorhandenen Sauerstoffs wurde mehrfach evakuiert und jeweils anschließend mit Argon belüftet. Zur Sättigung mit Argon wurde weiterhin über einige Zeit Inertgas durch das Lösungsmittel geleitet.

Bei den durchgeführten Belichtungen fand eine herkömmliche Pyrex-Photolyseapparatur, bestehend aus einem wassergekühlten Lichtschacht und 100 ml und 300 ml Schlenkgefäß als Reaktionsgefäß Verwendung.
Als Strahlungsquelle diente eine 125 W-Lampe der Fa. Phillips (HPK 125).

Zur spektroskopischen Charakterisierung der dargestellten Verbindung dienten:

^{1}H-NMR-Spektren: Varian A-60D; Varian T-60, Varian NV 14 (Tieftemperaturmessungen), Bruker WP 250 FT (250 MHz) und Bruker WP 80 FT (80 MHz)

Chemische Verschiebungen sind bezogen auf TMS (0.00 ppm; δ-Skala; innerer Standard)
Zur Beschreibung der Signale werden angegeben: Signalform (s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, b = breit), Kopplungskonstante J in Hz
Zahl der Protonen, Zuordnung.

IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitterspektrometer 325 und Perkin-Elmer PE 681
Zur Kompensation von Lösungsmittelabsorptionen wurde eine Referenzzelle mit variabler Schichtdicke verwendet (Perkin-Elmer)
Angaben sind jeweils ausgewählte charakteristische IR-Absoprtionsbanden der Verbindungen

Massenspektren: CH 5 MAT-Varian (70 eV)
Der Zuordnung einzelner Signale (m/e) liegen stets die am häufigsten vorkommenden Isotope zugrunde (^{57}Fe, ^{12}C, ^{1}H)
Werte in Klammern beziehen sich auf die relativen Intensitäten.

Die gaschromatographischen Analysen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt:

Hewlett-Packard 5750W Research Chromatograph
Intersmat GC 120 FB
Perkin-Elmer M-2 Calculating Integrator

Für die präparative Gaschromatographie wurde der Varian-Aerograph 90 benutzt.
Die Säulen sind im Text angegeben. Als Trägergas wurde Helium mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 60 ml/Min.(analytisch) bzw. 100 ml/Min. (präparativ) verwendet.
Die präparativen säulenchromatographischen Trennungen wurden an aufgeschütteten und gekühlten Kieselgelsäulen durchgeführt (Kieselgel 60, 70 - 230 mesh).
Die Trennungen wurden dünnschichtchromatographisch (Kieselgel 60, F 254 Fertigplatten, Fa. Merck) verfolgt.

Die Säuberung der Komplexe wurde an aufgeschütteten und gekühlten Säulen durchgeführt (Al_2O_3, Aktivitätsstufe 1, neutral).
Die angegebenen Schmelz- und Zersetzungspunkte sind nicht korrigiert.

Die Elementaranalysen wurden mit den Analysator EA 301 (Fa. Heraeus) im mikroanalytischen Laboratorium des Lehrstuhls Anorganische Chemie II durchgeführt.

Für die durchgeführten Messungen danke ich Herrn Dr. W. Dietrich, Herrn J. Hartmann, Herrn Ing. grad. K. Körner und Dr. D. Müller (Massenspektren GC/MS), sowie ihren Mitarbeitern.

Herrn Ing. grad. R. Breuckmann danke ich für seine Hilfe bei gaschromatographischen Untersuchungen.

Herrn J. Jäger danke ich für die photographischen Arbeiten.

Herrn Priv. Doz. Dr. O. Ermer danke ich herzlich für die Bestimmung der Raumgruppen und Zelldimensionen von trans-Cyclooctan-1,2-dicarbonsäure und zahlreiche Ratschläge.

Herrn Prof. Dr. F.G. Klärner bin ich für zahlreiche Ratschläge und hilfreiche Diskussionen zu Dank verpflichtet.

Für zahlreiche Diskussionen und Anregungen sowie gute Zusammenarbeit danke ich Herrn Dipl. Chem. K. Berg, Herrn Dipl. Chem. U. Dorf, Herrn Dipl. Chem. K. Engel, Herrn Dr. W. Hoffmann, Herrn Dipl. Chem. Th. Mühlenbernd, Herrn Dipl. Chem. Schubert und allen anderen Mitarbeitern des Lehrstuhls. Meine Ehefrau möchte ich meinen ganz besonderen Dank aussprechen.

Mein besonderer Dank für das stets gezeigte Interesse und die Unterstützung und anregende Diskussionen bei der Durchführung dieser Arbeit gilt Herrn Priv. Doz. Dr. G. Erker und Herrn Priv. Doz. Dr. E. Schmidt.

Synthese von Nonacarbonyldieisen ($Fe_2(CO)_9$) 13[134]

333 g (1,7 mol) $Fe(CO)_5$ 16 wurden in 2 l Eisessig/Essigsäure (80:20) gegeben und 72 h unter Rühren mit einer Quecksilberhochdrucklampe HPK 125 W belichtet. Das ausgefallene $Fe_2(CO)_9$ wurde abfiltriert und mit 3 l Methanol in mehreren Portionen gewaschen. Anschließend wurde mit 2 l Ether (in mehreren Portionen) gewaschen und an der Luft getrocknet. Danach wurde 230 g (74,2 %) 13 als rotes Pulver erhalten.

Synthese von Methyltriphenylphosphoniumjodid 151[135]

In einem 1 l Einhalskolben wurden in einer Lösung von 418,9 g (1,6 mol) Ph_3P in 500 ml o-Xylol 100 ml ≙ 226.7 g (1,6 mol) CH_3J zugegeben.
Die Reaktonsmischung wurde 2 h lang unter Rückfluß gehalten. Das Phosphoniumsalz 151 fiel beim Abkühlen von der gelben Lösung aus.
Es wurde über einen Büchnertrichter abfiltriert und mit 3x100 ml Ether gewaschen. Nach der Umkristallisation aus Benzol/Ethanol (1:1) wurde 540 g (34 %) 151 gewonnen.

Synethese von p-Chlorstyrol 12d[136,137]

In einem 1 l Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Rückflußkühler wurden 119 g (0,29 mol) 151 unter Argonatmosphäre in 160 ml THF (abs) gelöst und mit einer äquimolaren Menge einer 15 %-igen n-BuLi-Lösung(n-Hexan) versetzt, wobei die Lösung die rote Farbe des Ylids annahm. Die Reaktionsmischung wurde 2 h lang bei RT gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von 37 g (0,26 mol) p-Chlorbenzaldehyd in 100 ml THF tropfenweise zugegeben, wobei die rote Farbe des Ylids verschwand und ein gelber Niederschlag ausfiel.

Danach wurde die Reaktionsmischung 2 h unter Rückfluß gehalten. Nach der Zerstörung der überschüssigen Base mit H_2O wurde die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit 3 x 150 ml Ether extrahiert und die vereinigten Etherphasen über $MgSO_4$ getrocknet.
Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand bei 61°C/0,1 Torr 21,3 g (58 %) 12d überdestilliert.

^{1}H-NMR(CCl_4): δ = 6,58 (q, H_1, $J_{H_1H_{2Z}}$ = 17,56 Hz $J_{H_1H_{2E}}$ = 10,89 Hz); 6,51 (q, H_{2Z} $J_{H_{2E}H_{2Z}}$ = 0,87 Hz); 5,15 (q, H_{2E}) und 7,18 ppm (s, 4H, p-C_6H_4Cl)

Synthese von p-Methylstyrol 12b[136,137]

Ansatz:

59,4 g (0,147 mol) Methyltriphenylphosphoniumjodid 151

70 ml THF (abs.)

92 ml n-BuLi (15 % in n-Hexan)

15 g (0,125 mol) p-Methylbenzaldehyd

Umsetzung und Aufarbeiten erfolgt wie bei p-Chlorstyrol-Synthese und nach Abziehen Lösungsmittel wurde 9,5 g (65 %) 12b bei 63°C/15 Torr überdestilliert.

^{1}H-NMR(CCl_4) δ = 2,21 (s, 3H, CH_3); 6,57 (q, H_1, $J_{H_1H_{2E}}$ = 10,9Hz, $J_{H_1H_{2Z}}$ = 17,58); 5,56 (q,H_{2Z} $J_{H_{2E}H_{2Z}}$ = 1,11 Hz); 5,03 (q, H_{2E}); 6,95 und 7,20 ppm (AA'BB', 4H, p-$C_6H_4CH_3$)

Synthese von p-Methoxystyrol 12c[136,137]

Ansatz:

52,4 g (0,147 mol) Methyltriphenylphosphoniumjodid 151

60 ml THF(abs.)

92 ml (0,147 mol) n-BuLi

20 g (0,147 mol) p-Methoxybenzaldehyd

Durchführung und Aufarbeiten erfolgte wie bei der Synthese von p-Chlorstyrol 12d. Nach Abziehen des Ethers wurde 12,8 g (66 %) 12c bei 91°C/13 Torr überdestilliert.

^{1}H-NMR(CCl_4): δ = 3,72 (s, 3H, CH_3O); 6,56 (q, H_1, $J_{H_1H_{2Z}}$ = 17,6 Hz $J_{H_1H_{2E}}$ = 10,89 Hz); 5,48 (q, H_{2Z}, $J_{H_{2Z2E}}$ = 1,12 Hz); 6,56 (q, H_{2E}); 6,73 und 7,25 ppm (AA'BB', 4H, p-$C_6H_4OCH_3$)

Synthese von p-Fluorstyrol 12e[136,137]

In einem 2 l Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Rückflußkühler wurden 135 g (0,334 mol) 151 in 400 ml frisch absolutiertem THF gelöst und 220 ml (0,352 mol) n-BuLi-Lösung langsam zugetropft, wobei die Lösung die rotbraune Farbe des Ylids annahm. Es wurde 1 h bei RT gerührt. Anschließend gab man tropfenweise 30 g (0,242 mol) p-Fluorbenzaldehyd zu. Die Farbe der Lösung schlug stark gelb um. Danach wurde 2 h unter Rückfluß gehalten und wie bei der Darstellung von p-Chlorstyrol 12d beschrieben, aufgearbeitet. Danach wurde 13,5 g (46 %) 12e als farblose Flüssigkeit überdestilliert.

^{1}H-NMR(CCl_4): δ = 6,59 (q, H_1, $J_{H_1H_{2Z}}$ = 17,56, $J_{H_1H_{2E}}$ = 10,93 Hz); 5,55 (q, H_{2Z}, $J_{H_{2E}H_{2Z}}$ = 0,93 Hz); 5,10 (q, H_{2E}); 6,08 und 7,47 ppm (m, 4H, p-C_6H_4F)

Synthese von p-Nitrostyrol 12f

a) Versuche, p-Nitrostyrol 12f analog zur Darstellung von 12d führte nur zu 5 %iger Ausbeute, Wechsel des Reaktionsmediums von THF zu Diethylether bzw. Benzol brachte keine Verbesserung dieses Ergebnisses.

b) Synthese von α,β-Dibromstyrol 22a

In einem 1000 ml Einhalskolben werden 200 g (175 mol) Styrol 12a in 200 ml CCl_4 gelöst und unter Eiskühlung 280 g (1,75mol) Br_2 langsam zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 1 h bei RT gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und des nicht umgesetzten 12a erhielt man 407 g (88 %) 22a farblose Kristalle

^{1}H-NMR(CCl_4): δ = 3.92 (t, 2H); 5,02 (q, H); 7,2 ppm (s, 5H, C_6H_5)

c) Synthese von p- und m-Nitrophenyl,1,2-dibromethan 152a[138], 152b und 152c

In einem 1 l Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Blasenzähler legte man 163 g (0,617 mol) 1,2-Dibrom 22a vor. Dann gab man unter Rühren und Kühlen die vorher auf mindestens 10°C gekühlte Nitriersäure 63 ml (1,44 mol) 100 % - HNO_3 + 88 ml (1,63 mol) 95 - 98 % H_2SO_4 langsam zu, wobei man den Kolben mit Eis kühlte.

Nach beendeter Zugabe von Nitriersäure wurde die Reaktionsmischung 3 h bei RT gerührt. Anschließend goß man die Reaktionsmischung in etwa 1800 ml Eiswasser und rührte gut durch. Die ölige Nitroverbindung trennte man im Scheidetrichter ab und die wässrige Lösung wurde einmal mit Diethylether gewaschen. Nach Vereinigung der organischen Phasen wurde mit H_2O bis zur Neutralität und anschließend mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und noch einmal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über $CaCl_2$ getrocknet und Lösungsmittel abgezogen. Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Rückstandes zeigte die Bildung dreier Isomere 86 g (50 %) β-Brom-α-nitrat-p-nitrostyrol 152a, 43 g (25 %) β-Brom-α-nitrat-m-nitrostyrol 152b und 43 g (25 %) β-Brom-α-nitrat-o-nitrostyrol 152c (3:2:1).

d) Die Trennung der β-Brom-α-nitrat-β-nitrostyrol 152a von Isomeren

160 g Gemisch aus 152a,152b und 152c wurden in 200 ml Diethylether/Hexan(2:1) gelöst u. langsam auf -80°C gekühlt. Die ausgefallenen Kristalle wurden bei -80°C von der Mutterlauge abgetrennt. Fünfmaliges Umkristallisieren lieferte 13 g isomerenreines 152a.

^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ = 3,80 (q, $2H_2$); 6,13 (t, H_1); 7,60 und 8,28 ppm (AA'BB', 4H, p-$C_6H_4NO_2$)

IR(CCl_4): ν = 3120 - 2870 (m), 1930 (w), 1800 (w) (Aromatische C=CH und CH_2), 1650 (s), 1615 (s), 1280 (s), (C-ONO_2-), 1530 (s), 1355 (s), (C-NO_2), 630 (w), cm^{-1} (C-Br)

e) Synthese von p-Nitrostyrol 12f[139] aus ß-Brom-α-nitrat-p-nitrostyrol 152a

Zu der Lösung von 13 g (44,6 mmol) 152a in 80 ml DMF(abs.) wurden 8 g (48 mmol) KJ gegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 1,5 h lang über siedendes Wasser gehalten (J_2 und NO Freisetzung). Nach Abkühlen der Reaktionsmischung gab man unter Rühren 200 ml gesättigte $Na_2S_2O_3$-Lösung und solange Wasser hinzu, bis alle Salze aufgelöst waren. Das p-Nitrostyrol 12f wurde mit 3 x 100 ml frisch destilliertem $CHCl_3$(abs.) extrahiert und über $CaCl_2$ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurden 7 g (47 %) 12f erhalten.

^{1}H-NMR(CCl_4): δ = 6,8 (q, H_1); 5,82 (q, H_{2Z}), 5,4 (q, H_{2E}); 7,43 und 8,07 ppm (AA'BB', 4H, p-$C_6H_4NO_2$)

f) Synthese von p-Nitrostyrol 12f aus p-Nitrophenylethylbromid 153[140]

In einem 250 ml Einhalskolben mit Wasserabscheider (Dean und Stark) und Intensivkühler wurden 12,5 g (54,3 mmol) 153 mit 75 ml Triethanolamin und 38 ml H_2O versetzt und auf 120 - 140°C erhitzt.

Nach ca. 0,5 h schied sich im "Dean und Stark" 12f aus. Nach der Umkristallisation aus Petrolether (40 - 60) bei 0°C wurde 5,8 g (71 %) 12f in Form hellgelber Kristalle erhalten.

Synthese von Tetracarbonyl[η^2-p-methoxystyrol]eisen(o) 11c[27]

10 g (76 mmol) p-Methoxystyrol 12c und 38 g (104,5 mmol) $Fe_2(CO)_9$ 13 wurden in 120 ml Pentan (abs.) 52 h bei RT unter Lichtausschluß gerührt und anschließend 1 h auf 40°C gehalten.

Die Lösung wurde von eventuell unumgesetztem 13 durch Filtration befreit, Pentan und $Fe(CO)_5$ 16 bei 20°C/1 Torr in eine N_2-gekühlte Falle einkondensiert und der in wenig Pentan gelöste Rückstand zur Entfernung kleiner Mengen $Fe_3(CO)_{12}$ über Al_2O_3 (neutral,Aktivitätsstufe 1) chromatographiert (gekühlte Säule 0°C; 12 x 1 cm). Die gelbe Zone wurde aufgefangen, eingeengt und nach der Befreiung von unumgesetztem Styrol durch Kurzwegdestillation (20°C/ 10^{-3} Torr 8,6g(38 %) 11c mit dem Schmelzpunkt 55°C erhalten.

^{1}H-NMR($CDCl_3$,-45°C,lockTMS): δ = 3,72 (s, 3H, CH_3O); 4,63 (q, H_1, $J_{H_1H_{2Z}}$ = 13 Hz, $J_{H_1H_{2E}}$ = 8,40 Hz); 3,17 (q, H_{2Z}); 2,69 (q, H_{2E}, $J_{H_{2E}H_{2Z}}$ = 2,5 Hz); 6,67 und 7,08 ppm (AA'BB', 4H, p-$C_6H_4OCH_3$)

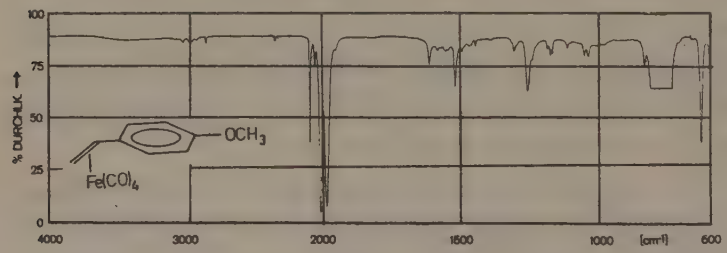


Abb. 26: IR-Spektrum von 11c in CCl_4/CCl_4

IR(Hepten): ν = 2084, 2013, 2007, 1985 cm^{-1}(C≡O)

MS: m/e = 302 (M^+,0,7); 274 (M^+-CO,0,7), 246 (M^+-2CO,4) 218 (M^+-3CO,6), 190 (M^+-4CO,28), 134 (p-Methoxystyrol, 100), 119 (50) 91 (81), 26 (86)

$C_{13}H_{10}FeO_5$:	ber.	gef.
	51,8 % C	51 % C
	3,34 % H	3,4 % H

Umsetzung von Tetracarbonyl[η^2-methoxystyrol]eisen(o) 11c mit Br_2 in Methanol[27]

2 g (6,66 mmol) Komplex 11c wurden bei 0°C in 15 ml CH_2Cl_2 gelöst und 60 ml auf 0°C gekühltes MeOH(abs.) zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf -78°C gekühlt und unter CO-Atmosphäre gehalten. 3,8 ml von 3,5 m-Br_2-Lösung in CCl_4 (2,21 g Br_2, 13,9 mmol) innerhalb 3 Min. zugetropft, wobei die Lösung momentan eine tief-gelb-rote Farbe annahm.
Die Mischung wurde noch bei -78°C gerührt und in 0,5 h auf 0°C erwärmt und schließlich noch 0,5 h bei 40°C gehalten.Danach wurde die Lösung mit 100 ml Eiswasser versetzt, mit 3 x 100 ml Diethylether extrahiert und die vereinigten Etherphasen über $MgSO_4$ getrocknet.
Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der ölige Rückstand mit Pentan/Diethylether (95:5) an neutralem Kieselgel 60 (70 - 230 mesh) durch Säulenchromatographie (35x2 cm, 5°C) aufgetrennt, wobei die Produkte (0,56 g ≙ 2,41 mmol (36,5 %) 22c, 0,02 g ≙ 0,11 mmol (2 %) 20c und 0,43 g ≙ 1,92 mmol (29,1 %) 18c) nacheinander eluiert wurden. 19c 0,18 g ≙ 0,72 mmol (11 %) ließ sich mit Diethylether anschließend eluieren.
Nach Auftrennung der Produkte betrug die gesamte Ausbeute 4,62 mmol (70 %) bezogen auf Ausgangskomplex 11c.

22a-^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 3,3 (s, 3H, OCH_3); 4,45 (AB-Teil, 2H, J_{AB}=14 Hz) 3,82 (s, 3H, CH_3O-Ar); 4,33 (X-Teil, H, J_{AX}= 5,2, J_{BX}= 7 Hz); 6,90 und 7,28 ppm (AA'BB' , 4H, p-$C_6H_4OCH_3$)

-IR(CCl_4): ν = 3010 (m), 2965 (m), 2945 (m), 2920 (m), 2090 (w), 1890 (w), 1215-985 (s) (Aryl-H und CH_3), 1620 (s), 1592 (s), 1520 (s) (C=C), 2835 (m), 2850 (m), (O-CH_3) 685 (w) cm^{-1} (C-Br)

-MS: m/e = 244/246 (M^+, 2/2), 151 (M^+-CH_2Br,100)

$C_{13}H_{13}O_2Br$:

ber.	gef.
49 % C	49,4 % C
5,3 % H	5,3 % H

20c-^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 3,70 (s, CO_2CH_3); 3,8 (s, CH_3O-Ar); 6,31 und 7,64 (AB-Teil, 2H, J_{AB}=16 Hz); 6,8 - 7,4 ppm (m, 4H, p-C_6H_4 OCH_3)

18c-^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 2,69 (AB-Teil, 2H, J_{AB}=15 Hz); 3,2 (s, 3H, OCH_3); 3,68 (s, 3H, CO_2CH_3); 3,80 (s, 3H, CH_3O-Ar); 4,58 (X-Teil, H, J_{AX}=5,6 Hz, J_{BX}=8,6 Hz); 6,88 und 7,24 ppm(AA'BB', 4H p-$C_6H_4OCH_3$)

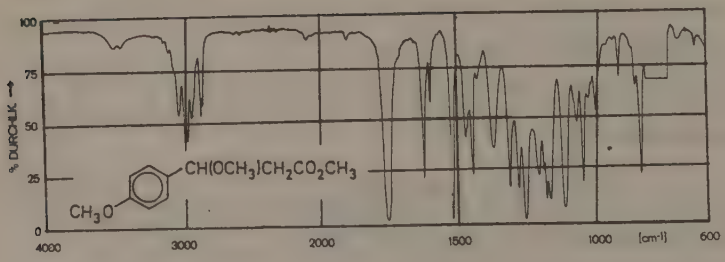


Abb. 27: IR-Spektrum von 18c (CCl_4)

-IR(CCl_4): ν = 3010 (m), 2970 (m), 2950 (m), 2920 (m), 2090 (w), 1895 (w), 1230 - 915 (s) (Aryl-H und CH_3), 2838 (m), 2850 (m) ($O-CH_3$), 1755 (s) cm^{-1} (C=O), 1620 (s), 1595 (s), 1520 (s) (C=C), 1115(s), 1255 (s) (C-O-C)

-MS: m/e = 224 (M^+,5), 151 ($M^+-CH_2-CO_2CH_3$, 100), 136 (M^+-CH_3,5), 107 ($M^+-CHOCH_3$,1)

$C_{12}H_{16}O_4$:

ber.	gef.
64,2 % C	62 % C
7,1 % H	6,4% H

19c-^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 2,9 (AB-Teil, 2H, J_{AB}=16 Hz), 3,68 (s, 6H, $2CO_2CH_3$); 3,80 (s, OCH_3,3H) 4,08 (X-Teil, H, J_{AX}=6 und J_{BX}=10 Hz) 6,87 und 7,22 ppm (AA'BB', 4H, p-$C_6H_4OCH_3$)

-IR (neat): ν = 3010 (m), 2975 (m), 2920 (m), 2090 (w), 1890 (w), 1210 - 950 (s) (Aryl-H und CH_2) 1620 (s), 1595 (s), 1520 (s) (C=C) 2855 (s) (OCH_3), 1755 (s) (C=O), 1115 (s), 1255 (s) cm^{-1} (C-O-C),

-MS: m/e = 252 (M^+,1), 220 (M^+-HOCH_3,8), ($M^+-CO_2CH_3$,21) 151 (M^+-C_2HO, 100)

$C_{13}H_{16}O_5$:

ber.	gef.
61,9 % C	61,4 % C
6,3 % H	6,6 % H

Synthese von α,β-Dibrom-p-methoxystyrol 21c

Zu einer Lösung von 0,5 g (3,7 mmol) p-Methoxystyrol 12c in 3 ml Tetrachlorkohlenstoff wurden bei $0^{o}C$ 0,6 g (3,8 mmol) Brom in 2 ml CCl_4 zugetropft. Anschließend wurde die Lösung 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man 0,85 g (86 %) 21c.

Synthese von β-Brom-α-methoxy-p-methoxystyrol 22c

Zu einer Lösung von 0,5 g (3,7 mmol) p-Methoxystyral 12c in 5 ml Methanol wurde bei $0^{o}C$ 0,6 g (3,8 mmol) Brom in 5 ml CCl_4 zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt und nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man ein Gemisch aus 22c/21c (70:30) und gesamte Ausbeute betrug etwa 85 %.

^{1}H-NMR- und IR-Daten befinden sich auf der Seite 131-132.

Umsetzung von Tetracarbonyl[η^2-p-methoxystyrol]eisen (0) 11c mit Brom und CH_3CO_2Na in Methanol

0,68 g (8,33 mmol)feingepulvertes Natriumacetat wurden mit 60 ml CH_3OH und 15 ml CH_2Cl_2 in einem Schlenk-Gefäß 1 h bei RT gerührt. Anschließend wurde die Lösung auf 0^oC gekühlt und 0,5 g (1,67 mmol) Komplex 11c zugegeben. Nach Auflösen des Komplexes 11c wurde die Reaktionsmischung auf -78^oC gekühlt und unter CO-Atmosphäre gehalten. Danach wurden 1,56 ml von 2,77 m $-Br_2$-Lösung in CCl_4 (0,69 g, Br_2, 4,33 mmol) langsam zugetropft, 0,5 h bei -80^oC gehalten, 0,5 h auf 0^oC erwärmt und 0,5 h bei 40^oC gehalten. Aufarbeitung erfolgte wie vorher beschrieben. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigte die Bildung der folgenden Produkte (21c:18,6 %, 22c:25 %, 18c: 45 % und 19c: 4,6 %). Die Ausbeuten sind auf Ausgangskomplex 11a bezogen.

Synthese von Tetracarbonyl[η^2-methylstyrol]eisen(0) 11b[27]

10 g (84,6 mmol) p-Methylstyrol 12b und 36 g (99,1 mmol) $Fe_2(CO)_9$ 13 wurden in 150 ml Pentan (abs.) 92 h bei RT unter Lichtausschluß gerührt Die Lösung wurde von eventuell unumgesetztem 13 durch die Filtration über einen PE-Schlauch befreit, Pentan und $Fe(CO)_5$ 16 bei $20^oC/1$ Torr in eine N_2-gekühlte Falle einkondensiert. Der Rückstand wurde mit 20 ml Pentan aufgenommen und über Al_2O_3 (neutral, Adktivitätsstufe I) chromatographiert (gekühlte Säule 0^oC, 15x1 cm) um kleine Mengen $Fe_3(CO)_{12}$ zu befreien. Die gelbe Zone wurde aufgefangen, eingeengt und von unumgesetztem Styrol durch Kurzwegdestillation bei $20^oC/10^{-3}$ Torr befreit. Die Ausbeute betrug 14,5 g (60 %) an 11b bezogen auf umgesetzte 12b; Schmelzpunkt 49^oC.

^{1}H-NMR($CDCl_3$, -45°C): δ = 2,17 (s, 3H, CH_3); 4,51 (q, H_1, $J_{H_1H_{2Z}}$ = 12,65 Hz, $J_{H_1H_{2E}}$ = 8,50 Hz); 3,18 (q, H_{2Z}, $J_{H_{2E}H_{2Z}}$ = 2,50 Hz); 2,70 (q, H_{2E}) u. 6,98 ppm (bs, 4H, p-$C_6H_4CH_3$)

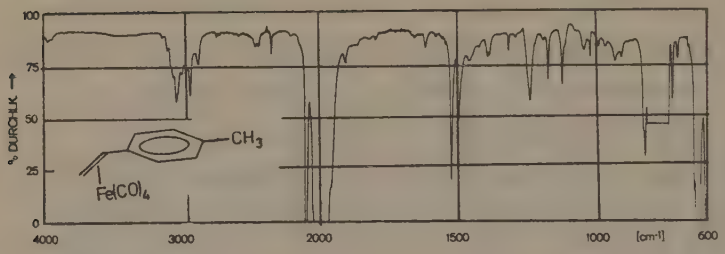


Abb. 28: IR-Spektrum von 11b (CCl_4)

IR(Heptan): ν = 2085, 2014, 2007, 1987 cm^{-1} (C≡O)

MS: m/e = 286 (M^+, 1), 230 (M^+-2CO, 5), 202 (M^+-3CO, 5) 174 (M^+-4CO, 26), 118 (p-Methylstyrol , 48) 117 (46), 28 (CO, 100)

$C_{13}H_{10}FeO_4$:

ber.	gef.
54,8 % C	54,3 % C
3,52 % H	3,4 % H

Umsetzung von Tetracarbonyl[η^2-p-methylstyrol]eisen(0) 11b mit Br_2 in Methanol[27]

2 g (6,99 mmol) Komplex 11b wurden bei 0°C in 15 ml CH_2Cl_2 gelöst und 60 ml auf 0°C gekühltes Methanol (abs.) zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf -78°C gekühlt und unter CO-Atmosphäre gehalten.

4,17 ml von 3,52 m Br_2-Lösung in CCl_4(2,35g Br_2, 14,68 mmol) wurde innerhalb 3 Min. zugetropft. Weiter wurde wie bei der Umsetzung von Tetracarbonyl[η^2-p-methoxystyrol]eisen(0) 11c gearbeitet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der ölige Rückstand mit Pentan/Ether (97/3) an neutralem Kieselgel 60 (70-230 mesh) (35x2 cm, 5°C)aufgetrennt, wobei die Produkte (0,13 g ≙ 0,47 mmol (6,8 %) 21b, 0,33 g ≙ 1,48 mmol (21,3 %) 22b, 100 mg ≙ 0,39 mmol (56 %) 17b und unter 0,26 g ≙ 1,25 mmol (18 %) 18b nacheinander eluieren ließen. 19b (0,25 g ≙ 1,06 mmol (15,3 %)) wurde mit reinem Ether eluiert. Die gesamte Ausbeute betrug 4,65 mmol ≙ 67 % bezogen auf Komplex 11b.

Spektroskopische Daten (^{1}H-NMR und IR) von 21b und 22b wurden durch auf unabhängigem Wege hergestellte Verbindungen (Dibrom und Methoxybromaddition 21b bzw. 22b) verglichen.

17b-^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 2,35 (s, 3H, CH_3); 3,27 (AB-Teil, 2H, J_{AB} = 16 Hz); 3,70 (s, 3H, CO_2CH_3); 5,40 (X-Teil, H, J_{AX}=6, J_{BX} = 8 Hz); 7,15 und 7,32 ppm (AA'BB', 4H, p-$C_6H_4CH_3$)

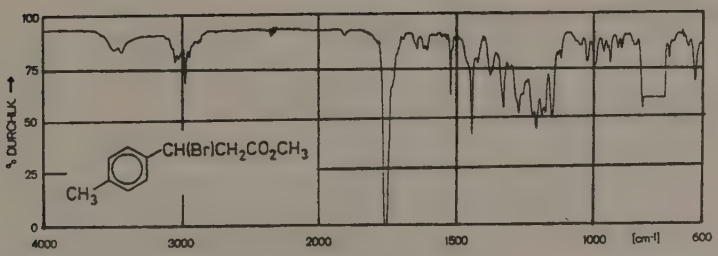


Abb. 29: IR-Spektrum von 17b (CCl_4)

-IR(CCl_4): ν = 3040 (w), 3020 (w), 2970 (m), 1970 (w), 1910 (w), 1220 - 940 (s) (Aryl-H und CH_2), 1755 (s) (C=O), 1620(s), 1520 (s) (C=C), 630 (w) cm^{-1} (C-Br)

-MS: m/e = 256 (M^+, 1), 204 (M^+, 45), 176 (M^+-HBr, 92), 135 (M^+-CH_2=C=O, 100)

$C_{11}H_{13}BrO_2$:

ber.	gef.
51,4 % C	51,7 % C
5,0 % H	4,9 % H

18b-^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 2,35 (s, 3H, CH_3); 2,68 (AB-Teil, 2H J_{AB}=15 Hz); 3,20 (s, 3H, OCH_3); 3,70 (s, 3H, CO_2CH_3); 4,60 (X-Teil, H J_{AX} = 5,2 und J_{BX} = 8,4 Hz) und 7,18 ppm (s, 4H, p-C_6H_4 CH_3)

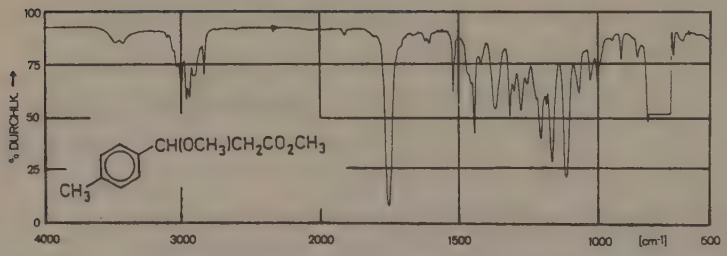


Abb. 30: IR-Spektrum von 18b (CCl_4)

-IR(CCl_4): ν = 3040 (m), 3000 (m), 2860 (m), 2840 (m), 2800 (m) 1860 (w) 1445 (s), 1210 - 920 (s) (mehrere Banden) (Aromat und CH_3), 1520 (s) (C=C), 2740 (m) (O-CH_3), 1752 (s) (C=O), 1075 (s), 1115 (s) cm^{-1} (-C-O-C)

-MS: m/e = 208 (M^+, 1), 193 (M^+-CH_3, 5), 135 ($M^+-CH_2-CO_2CH_3$, 100), 91 ($M^+-C_2H_4O$, 21)

$C_{12}H_{16}O_3$:

ber.	gef.
69,1 % C	69,8 % C
7,7 % H	7,6 % H

19b-^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 2,32 (s, 3H, CH_3); 2,90 (AB-Teil 2H, J_{AB} = 17 Hz); 3,66 (s, 6H, CO_2CH_3) 4,05 (X-Teil, H, J_{AX}=6 und J_{BX}=10 Hz) und 7,15 ppm (s,4H,p-$C_6H_4CH_3$)

-IR(CCl_4): ν = 3040 (m), 3000 (m), 2967 (m), 2910 (m), 2840 (m), 1915 (w), 1210-918 (s) (Aryl und CH_3) 1752 (C=O), 1620 (m), 1610 (m), 1520 (s) (C=C), 1120 (s), 1170 (s) cm^{-1} (C-O-C)

- MS: m/e = 236 (M^+,1), 203/204 (M^+-CH_3OH, 50/10), 176 ($M^+-HCO_2CH_3$, 100), 135 (M^+-C_2HO, 87), 91 ($M^+-C_2H_4O$, 22)

$C_{13}H_{16}O_4$:

ber.	gef.
66,1 % C	66,9 % C
6,8 % H	7,0 % H

Synthese von α,β-Dibrom-p-methylstyrol 21b

Zu einer Lösung von 0,5 g (4,2 mmol), p-Methylstyrol 12b in 5 ml CCl_4 wurde eine equimolare Menge Br_2 in CCl_4 zugetropft. Nach kurzer Zeit verschwand die rotbraune Farbe. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man 1,1 g (95 %) 21b.

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 2,35 (s, 3H, CH_3); 3,95 (m 2H); 5,1 (m,H); 7,10 und 7,22 ppm (4H, AA'BB',p-$C_6H_4CH_3$)

IR(CCl_4): ν = 3060 (m), 3040 (m), 2990 (m), 2940 (m), 2880 (m), 1910 (w), 1795 (w), 1205-918 (s) (mehrere Banden)(CH_3 und Aryl) 1620 (s), 1520 (s) (C=C), 670 (m), cm^{-1}(C-Br)

Synthese von α-Methoxy-β-Brom-p-methylstyrol 22b

In einer Lösung von 0,5 g (4,2 mmol) p-Methylstyrol 12b in 5 ml Methanol(abs.) wurde eine equimolare Menge Brom in CCl_4 zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei RT gerührt,und nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man ein Gemisch aus 21b (35,2 %) und 22b (64,8 %).

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 2,35 (s, 3H, CH_3); 3,20 (s, 3H, OCH_3) 3,50 (AB-Teil, 2H, J_{AB}=13,6 Hz); 4,35 (X-Teil H, J_{AX}=5 u.J_{BX}=7 Hz) und 7,2 ppm (s, 4H, p-C_6H_4-CH_3)

IR(CCl_4): ν = 3020 (m), 2980 (m), 2950 (m), 2920 (m) 2090 (w), 1870 (w), 1230 - 925 (s) (mehrere Banden)(CH_3 und Arylgruppe),2850 (s) (O-CH_3), 1620 (s), 1520 (s) (C=C), 1075 (s) (C-O-C), 670 (m) cm^{-1} (C-Br)

Umsetzung von Tetracarbonyl[η^2-p-methylstyrol]eisen(0) 11b mit verschiedenen Br_2-Mengen in Methanol

1 g (3,496 mmol) des Komplexes 11b wurde bei 0°C in 15 ml CH_2Cl_2 gelöst und 50 ml auf 0°C gekühltes MeOH (abs.) zugegeben. Anschließend wurde die Lösung auf -78°C gekühlt und die hellgelbe Lösung unter CO-Atmosphäre gehalten. Zu dieser Lösung wurden verschiedene Br_2-Mengen getropft. Die Durchführung der Reaktion erfolgte wie oben. Die Produktverteilung wurde in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Synthese von N-Brompyridiniumbromid 154[35]

Zu einer Lösung von 5 g (63,2 mmol) Pyridin (abs.) in 15 ml Pentan wurden 10,1 g (63,2 mmol) Br_2 in 10 ml CCl_4 langsam zugetropft. Anschließend wurde die Lösung 2 h bei RT gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieben 14,7 g (97,3 %) orange-gelbe Kristalle von 154 zurück. Die Kristalle wurden mit 3x50 ml Pentan gewaschen und an der Luft getrocknet.

Umsetzung von Tetracarbonyl[η^2-p-methylstyrol]eisen(0) 11b mit N-Brompyridiniumbromid 154 in Methanol

1 g (3,496 mmol) Komplex 11b wurde in 15 ml CH_2Cl_2 bei 0°C gelöst und 50 ml auf 0°C gekühltes Methanol (abs.) zugegeben. Anschließend wurde die Lösung auf -80°C gekühlt und die gelbe Lösung unter CO-Atmosphäre gehalten. 2,17 g (9,09 mmol) N-Brompyridiniumbromid 154 wurden in 10 ml CH_3OH gelöst und langsam zugetropft, wobei eine Farbänderung auftrat. Man ließ die Lösung 0,5 h bei -78°C rühren, 0,5 h auf 0°C erwärmen und hielt 0,5 h bei 40°C. Danach wurde mit 50 ml Eiswasser versetzt und mit (3x50) Diethylether

Tabelle 3: Umsetzungen von Tetracarbonyl[η^2-p-methylstyrol]eisen(0) 11b mit verschiedenen Br_2-Mengen in MeOH unter CO-Atmosphäre

11b	2,77 m Br_2-Lösung in CCl_4	Molverhältnisse	CH_3OH/CH_2Cl_2 ml	Ausbeute g	11b %	12b %	21b %	22b %	17b %	18b %	19b %
1 g(3,5mmol)	1,14 ml(0,5 g Br_2, 3,15mmol)	1/0,9	50/15	0,798	33	67	-	-	-	-	-
1 g(3,5mmol)	1,26 ml(0,56 g Br_2, 3,5 mmol)	1/1	50/15	0,35	-	100	-	-	-	-	-
1 g(3,5mmol)	1,89 ml(0,84 g Br_2, 5,24 mmol)	1/1,5	50/15	0,63	-	40	7,2	36,5	-	6,8	10,3
1 g(3,5mmol)	2,27 ml(1 g Br_2, 6,3 mmol)	1/1,8	50/15	0,56	-	12,7	17	46,5	-	14,2	9,7
1 g(3,5 mmol)	2,65 ml(1,17 g Br_2, 7,34 mmol)	1/2,1	50/15	0,72	-	-	7,4	40,2	10	23	19,7
1 g(3,5 mmol)	3,3 ml(1,46 g Br_2, 9,1 mmol)	1/2,6	50/15	1,1	-	-	10,1	28,4	8,4	27	23

extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden mit 50 ml H_2O gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der ölige Rückstand mit Pentan/Ether (95:5) an neutralem Kieselgel 60 (70-230 mesh) durch Säulenchromatographie (35x2 cm, 5°C) aufgetrennt, wobei die Verbindungen 22b (27 %), 17b (3 %) und 18b (36 %) nacheinander eluiert werden konnten.+)

Umsetzung von Tetracarbonyl[η^2-p-methylstyrol]eisen(0) 11b mit Ammoniumcernitrat $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ in Methanol

Eine genau eingewogene Menge Ammoniumcernitrat (s. Tabelle 16) wurde in 50 ml CH_3OH/15 ml CH_2Cl_2 gelöst, auf -78°C gekühlt und unter CO-Atmosphäre gehalten. Man tropfte bei 0°C in 10 ml CH_3OH/4 ml CH_2Cl_2 gelösten Komplex 11b (s. Tabelle 16) langsam hinzu, wobei in der Lösung momentane Farbänderung auftrat. Man hielt die Lösung 0,5 h bei -78°C und ließ in 1 h auf RT erwärmen. Danach wurde mit 50 ml Eiswasser versetzt und mit (3x50 ml) Diethylether extrahiert, die vereinigten Etherphasen mit 50 ml H_2O gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde die ölige Substanz mit Pentan/Ether (95/5) an neutralem Kieselgel 60 (70-230 mesh) durch Säulenchromatographie (35x2 cm, 5°C) chromatographiert, wobei die folgenden Produkte 12b, 18b und 23b nacheinander eluiert werden konnten. Spektroskopische Daten von 12b und 18b sind bei der Umsetzung von p-Methystyrolkomplex 11b mit Br_2 beschrieben.

+) Ausbeute % : bezogen auf umgesetzten Komplex 11b

Tabelle 16: Umsetzungen von Tetracarbonyl[η^2-p-methylstyrol]eisen(0) 11b mit verschiedenen Mengen von $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ in Methanol

11b	$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$	Molverhältnisse	CH_3OH/CH_2Cl_2 ml	Ausbeute g	12b %	23b %	18b %
1 g(3,496 mmol) in 10 ml CH_3OH+ 4 ml CH_2Cl_2	4,79 g (8,74 mmol)	1/2,5	60/15	0,31	75	-	-
1 g(,496 mmol) in 10 ml CH_3OH+ 4 ml CH_2Cl_2	5,17 g (9,44 mmol)	1/2,7	60/15	0,34	82	-	-
1 g(3,496 mmol) in 10 ml CH_3OH+ 4 ml CH_2Cl_2	6,13 g (11,15 mmol)	1/3,2	60/15	0,36	63	7	5,3
0,5 g(1,748 mmol) in 10 ml CH_3OH+ 4 ml CH_2Cl_2	5,75 g (10,498 mmol)	1/6	50/15	0,311	14,5	41,4	43

% Bezogen auf umgesetzten Komplex 11b

23b-^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2,34 (s, 3H, CH_3); 2,90 (AB-Teil, 2H) 3,73 (s, 3H, CO_2CH_3); 6,27 (X-Teil, H, -CH-C(ONO_2)) und 7,25 ppm (bs, 4H, p-$C_6H_4CH_3$)

-IR(CCl_4): ν = 3035 (w), 3010 (w), 2960 (s), 2928-2855 (w), 2260 (w), 1910 (w), 1220 (w) -1015 (s) (Aryl- H und CH_2), 1742 (s) (C=O), 1645 (s), 1265 (s), 1280 (s) (C-ONO_2), 1515 cm^{-1} (C=C)

Umsetzungen von Tetracarbonyl[η^2-p-methylstyrol]eisen(0) 11b mit Br_2 und $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ in Methanol

1 g (3,496 mmol) Komplex 11b wurde in 17 ml CH_2Cl_2 bei 0°C gelöst und 60 ml auf 0°C gekühltes Methanol (abs.) zugegeben. Anschließend wurde die Lösung auf -80°C gekühlt und die hellgelbe Lösung unter CO-Atmosphäre gehalten. Dann wurden 1,26 ml von 2,77 m Br_2-Lösung in CCl_4 (0,56 g Br_2, 3,5 mmol) langsam zugetropft, wobei die Lösung eine dunkel-gelbe Farbe annahm. Anschließend wurden 2,9 g (5,24 mmol) Ammoniumcernitrat-Lösung (in 15 ml CH_3OH) langsam zugetropft. Danach ließ man die Lösung 20 Min. bei -80°C rühren, in 0,5 h auf RT erwärmen und hielt 1 h bei RT.

Die Reaktionsmischung wurde mit 50 ml Eiswasser versetzt und mit (3x50 ml) Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden mit 50 ml H_2O gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Pentan/Ether (95:5) an neutralem Kieselgel 60 (70-230 mesh) durch Säulenchromatographie (35x2 cm, 5°C) aufgetrennt, wobei die Produkte 21b (6 %), 22b (16 %), 20b (7 %) und 18b(42 %) nacheinander eluierten. 19b (18,3 %) wurde mit reinem Ether heruntergewaschen.

Umsetzung von Tetracarbonyl[η^2-p-methylstyrol]eisen(0) 11b mit $CuCl_2$ in Methanol

1 g (3,496 mmol) Komplex 11bwurde bei 0°C in 17 ml CH_2Cl_2 gelöst und 50 ml auf 0°C gekühltes Methanol (abs.) zugegeben. Anschließend wurde die Lösung auf -78°C gekühlt und unter CO-Atmosphäre gehalten. 1,5 g (11,2 mmol) wasserfreies $CuCl_2$ wurde in 5 ml CH_3OH (abs.) gelöst und langsam zugetropft. Die Lösung wurde, wie bei der Umsetzung von p-Methylkomplex 11b beschrieben, aufgearbeitet. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man nur 0,32 g (78 %) freigesetztes p-Methylstyrol 12b.

Eine Erhöhung der $CuCl_2$-Mengen auf 2,82 g (20,98 mmol) erbrachte keine Änderung dieses Ergebnisses.

Umsetzung von Tetracarbonyl[η^2-p-methylstyrol]eisen(0) 11b mit Br_2 und $CuCl_2$ in Methanol

0,5 g (1,748 mmol) Komplex 11b wurden bei 0°C in 8 ml CH_2Cl_2 gelöst und 25 ml auf 0°C gekühltes Methanol (abs.) zugegeben. Anschließend wurde die Lösung auf -78°C gekühlt und unter CO-Atmosphäre gehalten. Dann wurden 0,64 ml von 2,77 m Br_2-Lösung in CCl_4 (0,28 g Br_2, 1,748 mmol) zugetropft, wobei eine Farbänderung auftrat. Anschließend wurden 0,5 g (3,69 mmol) $CuCl_2$ in 5 ml CH_3OH zugegeben. Die Reaktionsbedingungen wurden wie immer beibehalten. Nach der Aufarbeitung erhielt man folgende Produktverteilung, 22b (4,4 %), 18b (11,5 %), 19b (4,8 %) und freigesetztes 12b (60 %).

Umsetzung von Tetracarbonyl[η^2-p-methylstyrol]eisen(0) 11b mit $FeCl_3$ in Methanol

1 g (3,496 mmol) Komplex 11b wurde bei 0°C in 17 ml CH_2Cl_2 gelöst und 50 ml auf 0°C gekühlte Methanol (abs.) zugegeben. Anschließend wurde die Lösung auf -78°C gekühlt und unter CO-Atmosphäre gehalten. 1,82 g (11,19 mmol) wasserfreies $FeCl_3$ wurden in 10 ml CH_3OH gelöst und langsam zugetropft.
Die Lösung wurde wie unter $CuCl_2$-Umsetzung aufgearbeitet. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man 0,3 g (73 %) nur freigesetztes p-Methylstyrol 12b. Eine Erhöhung der $FeCl_3$-Menge auf 3,4 g (20,98 mmol) erbrachte keine Änderung dieses Ergebnisses (0,32 g(75 % 12b bezogen auf Komplex)).

Umsetzungen von Tetracarbonyl[η^2-p-methylstyrol]eisen(0) 11b mit $FeCl_3$ und Br_2 in Methanol

0,5 g (1,768 mmol) Komplex 11b wurde bei 0°C in 8 ml CH_2Cl_2 gelöst und 25 ml auf 0°C gekühltes Methanol (abs.) zugegeben. Danach wurde die Lösung auf -78°C gekühlt und unter CO-Atmosphäre gehalten. Anschließend wurden 0,64 ml von 2,77 mol Br_2-Lösung in CCl_4 (0,28 g Br_2, 17,48 mmol) langsam zugetropft, wobei eine Farbänderung beobachtet werden konnte. Dann wurde 0,57 g (3,496 mmol) $FeCl_3$ in 5 ml CH_3OH gegeben. Die Reaktionsbedingungen wurden nicht geändert. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man folgende Produkte 21b (7 %), 18b (14,2 %), 19b (14,7 %) und freigesetztes p-Methylstyrol 12b (57,1 %).

Synthese von Tetracarbonyl[η^2-p-chlorstyrol]eisen(0) 11d[27]

10 g (72,15 mmol) p-Chlorstyrol 12d und 36 g (98,9 mmol) $Fe_2(CO)_9$ 13

wurden in 150 ml Pentan (abs.) 48 h bei RT unter Lichtausschuß gerührt. Die Lösung wurde von unumgesetztem 13 (19 mmol) durch Filtration befreit. Nach der Aufarbeitung,wie bei der Synthese von Tetracarbonyl[η^2-p-methylstyrol]eisen(0) 11b beschrieben, erhielt man 11 g (51 %) 11d in Form von hellgelben Kristallen; Schmelzpunkt 40-41°C.

^{1}H-NMR($CDCl_3$,-30°C): δ = 4,48 (q, H_1, $J_{H_1H_{2Z}}$=12,68 und $J_{H_1H_{2E}}$=8,47 Hz); 3,07 (q, H_{2Z},$J_{H_{2E}H_{2Z}}$=2,50 Hz); 2,67 (q, H_{2E}) und 7,08 ppm (bs, 4H, p-C_6H_4Cl)

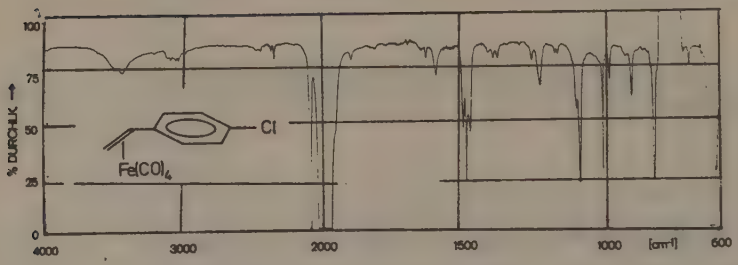


Abb. 31: IR-Spektrum von 11d (CCl_4)

IR (Heptan) ν = 2087, 2016, 2012, 1991 cm^{-1} (C≡O)

MS: m /e = 306 (M^+,0,4), 278 (M^+-CO, 0,9), 250/252 (M^+-2CO, 7.1/2.3), 222/224 (M^+-3CO,13/4), 194/196 (M^+-4CO, 54/14), 158 (M^+-4CO-HCl, 27) 138/140 (p-Chlorstyrol, 85/29), 103 (p-Chlorstyrol-Cl, 100) 102 (p-Chlorstyrol-HCl, 50)

$C_{12}H_7ClFeO_4$:	ber.	gef.
	47,02 % C	46,4 % C
	2,3 % H	2,3 % H

Umsetzung von Tetracarbonyl[η^2-p-chlorstyrol]eisen(0) 11d mit Br_2 in Methanol[8]

2 g (6,5 mmol) Komplex 11d wurde bei 0°C in 15 ml CH_2Cl_2 gelöst und 60 ml auf 0°C gekühltes Methanol (abs.) zugegeben. Die Lösung wurde auf -78°C gekühlt und unter CO-Atmosphäre gehalten. 3,7 ml von 3,5 m Br_2-Lösung in CCl_4 (2.23 g Br_2, 14, 3 mmol) wurde in 4 Min. zugetropft. Die Arbeitsbedingungen sind wie bei der Umsetzung von Tetracarbonyl[η^2-p-methoxystyrol]eisen(0) 11c mit Br_2 gleich geblieben.

Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der ölige Rückstand mit Pentan/Ether (97:3) an neutralem Kieselgel 60 (70-230 mesh) (35x2 cm, 5°C) aufgetrennt, wobei die folgenden Produkte (0,18 g ≙ 0,61 mmol (3,4 %) 21d, 0,28 g ≙ 1,1 mmol (17,2 %) 22d, 0,093 g ≙ 0,34 mmol (5 %) 17d/20d und 0,28 g ≙ 1,22 mmol (18,7 %) 18d nacheinander eluiert wurden. 19d (0,33 g ≙ 1,3 mmol (19,7 %) wurde mit reinem Diethylether untergewaschen.
Die gesamte Ausbeute betrug 4,58 mmol ≙ 70 % bezogen auf Komplex 11d.

21d-^{1}H-NMR(CCl_4):	δ = 3,88 (t, 2H); 4,99 (q, H) und 7,23 ppm (bs, 4H, p-C_6H_4Cl)
-IR(CCl_4):	ν = 3160-2990 (m), 1900 (s), 1780 (m), 1690 (m), 1650 (m) usw. (Aryl und CH_2) 1605 (s), 1505 (s) (C=C), 1130 (s), 1015 (s), (Aryl-Cl), 680 (m) cm^{-1} (C-Br)

22d-^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 3,34 (s, 3H, OCH_3); 3,48 (AB-Teil, 2H); 4,4 (X-Teil, H) und 7,30 ppm (bs, 4H, p-C_6H_4Cl)

17d-^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 3,23 (q, 2H); 3,70 (s, 3H, CO_2CH_3); 5.35 (t, 1H) und 7,35 ppm (d, 4H, p-C_6H_4Cl)

20d-^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 3,80 (s, 3H, CO_2CH_3); 7,4 (d, 4H, p-C_6H_4Cl); 6,41 und 7,64 ppm (dd, AB-Spekt., 2H, J_{AB}=16Hz)

18d-^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 2,61 (AB-Teil, 2H, J_{AB}= 15 Hz); 3,15 (s, 3H, OCH_3); 3,62 (s, 3H, CO_2CH_3); 4,55 (X-Teil, H, J_{AX}=5,6 und J_{BX}=8,2 Hz) und 7,25 ppm (m, 4H, p-C_6H_4Cl)

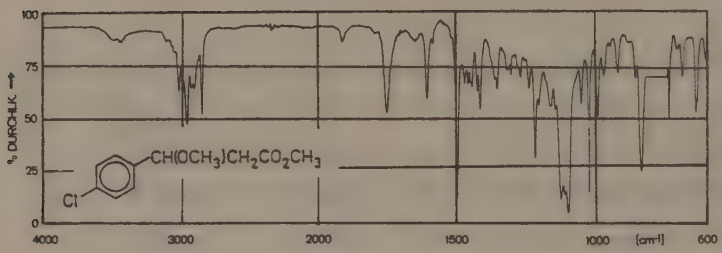


Abb. 32: IR-Spektrum von 18d (CCl_4)

-IR(CCl_4): ν = 3005 (m), 2980 (m), 2945 (m), 2900 (m), 1910 (w), (Cl-C_6H_4 und CH_2), 2840 (s) (OCH_3) 1750 (s) (C=O), 1605 (s), 1500 (s) (C=C), 1095 (s) und 1125 (s) (C-O-C), 830 (s) cm^{-1} (Cl-Aryl)

-MS: m/e = 228 (M^+, 1), 213 (M^+-CH_3, 13), 155/157 ($M^+-CH_2CO_2CH_3$, 100/31), 91 ($M^+-CHClO$, $C_7H_7^+$, 28)

$C_{11}H_{13}ClO_3$:

ber.	gef.
57,7 % C	55,7 % C
5,7 % H	6,4 % H

19d-^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 2,92 (AB-Teil, 2H, J_{AB}=17 Hz); 3,68 (s, 6H, $2CO_2CH_3$); 4,08 (X-Teil, H J_{AX}=6 und J_{BX} = 9 Hz) u. 7,27 ppm (bs, 4H p-C_6H_4Cl)

-IR(CCl_4): ν = 3040 (m), 3020 (m), 2965 (m) 2960 (m), 1905 (w), 1205 - 925 (s) (CH_2 und Cl-C_6H_4), 2860 (m) (OCH_3) 1605 (s), 1500 (s) (C=C), 1750 (s) (C=O), 1170 (s) (C-O-C), 830 (m) cm^{-1} (Aryl-Cl)

-MS: m/e = 256 (M^+, 1), 224 (M^+-CH_3OH, 54), 196/198 ($M^+-HCO_2CH_3$, 94), 155/157 (M^+, C_2HO, 100/34) 136/138 ($M^+-HCO_2CH_3$, 25/32), 103 (M^+-Cl, 31) 91 ($C_7H_7^+$, 13)

$C_{12}H_{13}ClO_4$:

ber.	gef.
56,2 % C	56,4 % C
5,1 % H	5,2 % H

Synthese von α,β-Dibrom-p-chlorstyrol 21d

Zu einer Lösung von 0,5 g (3,6 mmol) p-Chlorstyrol 12d in 5 ml CCl_4 wurden bei 0°C 0,58 g (3,61 mmol) Br_2 in 5 ml CCl_4 zugetropft. Anschließend wurde die Lösung 3 h bei RT gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man 0,96 g (90 %) 21d.

^{1}H-NMR(CCl_4): δ = 3,88 (t, 2H); 4,99 (q, H) und 7,23 ppm (bs 4H, p-C_6H_4Cl)

Synthese von ß-Brom-α-methoxy-p-chlorstyrol 22d

Zu einer Lösung von 0,3 g (3,6 mmol) p-Chlorstyrol 12d in 5 ml Methanol (abs.) wurde bei 0°C 0,58 g (3,61 mmol) Br_2 in 2 ml CCl_4 getropft. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei RT gerührt und nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man ein Gemisch aus 21d (29,4 %) und 22d (65 %).

Synthese von Tetracarbonyl[η^2-p-fluorstyrol]eisen(0) 11e[27]

10 g (81,9 mmol) p-Fluorstyrol 12e mit 35 g (96,2 mmol) $Fe_2(CO)_9$ 13 wurden in 150 ml Pentan (abs.) 50 h bei RT unter Lichtausschluß gerührt. Die Lösung wurde von unumgesetztem 13 (14,8 mmol) durch Filtration befreit. Nach der Aufarbeitung wie bei der Synthese von Tetracarbonyl[η^2-p-methylstyrol]eisen(0) 11b beschrieben, erhielt man 9,5 g (40 %) 11e in Form hell-gelber Kristalle; Schmelzpunkt 19°C.

^{1}H-NMR($CDCl_3$, -30°C): δ = 4,51 (q, H_1 $J_{H_1H_{2Z}}$=12,79 Hz und $J_{H_1H_{2E}}$=8,45 Hz) 3,06 (q, H_{2Z}, $J_{H_{2E}H_{2Z}}$=2,50 Hz); 2,65 (q, H_{2E}) 6,67 und 7,27 ppm (m, 4H, p-C_6H_4F)

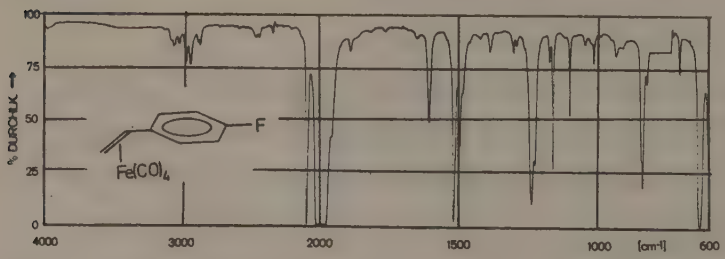


Abb. 33: IR-Spektrum von 11e (CCl_4)

IR(Heptan): ν = 2086, 2015, 2010, 1988 cm^{-1}(C≡O)

MS: m/e = 290 (M^+, 2), 262 (M^+-CO,2), 234 (M^+-2CO, 10) 206 (M^+-3CO, 10), 178 (M^+-4CO, 48), 122 (p-Fluorstyrol, 69), 121 (p-Fluorstyrol-H, 28), 101 (p-Fluorstyrol-HF, 22), 28 (CO, 100)

$C_{12}H_7FFeO_4$:

ber.	gef.
49,7 % C	49,1 % C
2,43 % H	2,3 % H

Umsetzungen von Tetracarbonyl[η^2-p-fluorstyrol]eisen(0) 11e mit Br_2 in Methanol[8]

2 g (6,89 mmol) Komplex 11e wurden bei 0°C in 15 ml CH_2Cl_2 gelöst und 60 ml auf 0°C gekühltes Methanol (abs.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf -78°C gekühlt und unter CO-Atmosphäre gehalten. 4,2 ml von 3,53 m Br_2-Lösung in CCl_4 (2,3 g Br_2, 14,48 mmol) wurde in 3 Min. zugetropft. Weiter wurde wie bei der Umsetzung von Tetracarbonyl[η^2-p-methoxystyrol]eisen(0) 11c gearbeitet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der ölige Rückstand mit Pentan/Ether (96/4) an neutralem Kieselgel 60 aufgetrennt, wobei sich die folgenden Produkte (0,196 g ≙ 0,7 mmol (10,2 %) 21e, 0,41 g ≙ 1,74 mmol (26 %) 22e, 0,11 g ≙ 0,42 mmol (6,2 %) 20e und 0,21 g ≙ 1 mmol (14,6 %) 18e) nacheinander eluieren lassen. 19e (0,27 g ≙ 1,13 mmol (17 %)) wurde mit Ether eluiert. Die gesamte Ausbeute betrug 5 mmol (73 %) bezogen auf 11e.

21e-^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 4,00 (AB-Teil, 2H); 5,10 (q, X-Teil J_{AX}=6 und J_{BX}=10 Hz) und 7,2ppm (m, 4H, p-C_6H_4F)

-IR(CCl_4): ν = 3100 (w), 3060 (m), 2980 (m), 2940 (m), 1890 (m) (CH_2 und Aryl-H), 1612 (s), 1520 (s) (C=C), 1240 - 950 (s) (F-C_6H_4), 680 (w) cm^{-1} (C-Br)

22e-^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 3,30 (s, 3H, OCH_3); 3,48 (m, 2H) 4,39 (t, H) und 7,2 ppm (m, 4H, p-C_6H_4F)

17e-^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 3,25 (AB-Teil, 2H, J_{AB}=15 Hz); 3,70 (s, 3H, CO_2CH_3); 5,40 (t, X-Teil, H, $J_{AX}=J_{BX}$=7,5 Hz); 7,05 und 7,38 ppm (AA'BB', 4H, p-C_6H_4F)

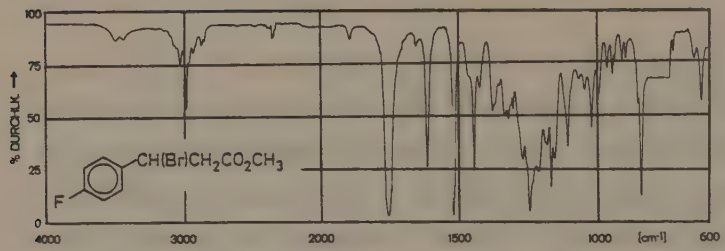


Abb. 34: IR-Spektrum von 17e (CCl_4)

-IR(CCl_4): ν = 3020 (w), 2970 (m), 1890 (w), (CH_2 und Aryl-H), 1612 (s), 1520 (s) (C=C), 1755 (s) (C=O), 1270 (s) - 1110 (s) (Aryl-F), 1260 (s), 1210 (s) (C-O-C) 650 (m), 615 (m), cm^{-1} (C-Br)

- MS: m/e = 260/262 (M^+, 2), 201 (M^+-CO_2CH_3,2) 181 (M^+-Br, 35), 139 (M^+-C_2H_2O, 100) 122 (M^+-CO_2CH_3 und Br, 46), 91 (M^+, $C_7H_7^+$, 5)

$C_{10}H_{10}BrFO_2$:

ber.	gef.
46,0 % C	44,5 % C
3,8 % H	3,7 % H

18e-^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 2,68 (AB-Teil, 2H, J_{AB}=14,3 Hz); 3,20 (s, 3H, OCH_3); 3,68 (s, 3H, CO_2CH_3); 4,60 (X-Teil, H, J_{AX}=5,3 und J_{BX}= 8 Hz) und 7,15 ppm (m, 4H, p-C_6H_4F)

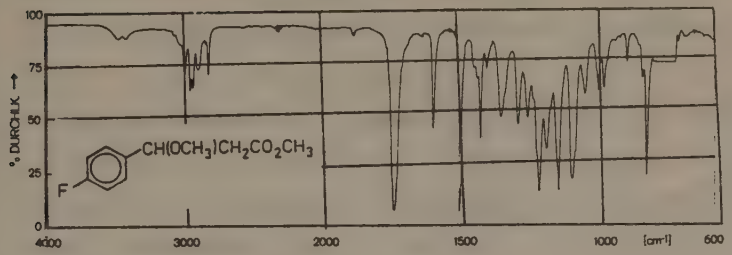


Abb. 35: IR-Spektrum von 18e (CCl_4)

-IR(CCl_4): ν = 3010 (w), 2970 (m), 2940 (m), 2910 (m), 1900 (w) (CH_2 und Aryl-H), 1615 (s), 1520 (s) (C=C), 2940 (m) (O-CH_3), 1755 (s) (C=O), 1230 (s) - 1110 (s) (F-Aryl), 1235 (s), 1010 (s) cm^{-1} (C-O-C)

-MS: m/e = 212 (M^+, 1), 197 (M^+-CH_3, 33), 139 (M^+-$CH_2CO_2CH_3$, 100), 124 (M^+-CH_3, 37), 109 (M^+-H_2CO, 30), 91 (M^+-F, $C_7H_7^+$, 6)

$C_{11}H_{13}FO_3$:

ber.	gef.
62,26 % C	62,2 % C
6,1 % H	5,9 % H

19e-^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 2,92 (AB-Teil, 2H, J_{AB}=17 Hz); 3,65 (s, 6H, CO_2CH_3); 4,08 (X-Teil, H, J_{AX}=6 und J_{BX}=9,6 Hz) und 7,1 ppm (m, 4H, p-C_6H_4F)

-IR(CCl_4): ν = 3090 (w), 3000 (m), 2980 (m), 2910 (m), 1900 (m), (CH_2 und Aryl-H) 1620 (s), 1515 (s) (C=C), 2940 (m) (OCH_3), 1753 (s) (C=O), 1230 (s) - 1110 (s) (Aryl-F), 1200 (s) - 1100 (s) cm^{-1} (C-O-C)

-MS: m/e = 240 (M^+, 1), 208 (M^+-H_3COH, 14), 181 (M^+-CO_2CH_3,38), 139 (M^+-C_2H_2O, 100), 122 (M^+-CO_2CH_3)

$C_{12}H_{13}FO_4$:

ber.	gef.
60,0 % C	60,2 % C
5,5 % H	5,5 % H

Synthese von α,β-Dibrom-p-fluorstyrol 21e

Zu einer Lösung von 0,5 g (4,1 mmol) p-Fluorstyrol 12e in 5 ml CCl_4 wurden bei 0°C equim. Brom zugegeben. Anschließend wurde die Lösung 2 h bei RT gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man 0,9 g ≙ 78 % der Theorie α,β-Dibrom-p-fluorstyrol 21e.

^{1}H-NMR- und IR-Daten befinden sich auf der Seite 149-150.

Synthese von β-Brom-α-methoxy-p-fluorstyrol 22e

Zu einer Lösung von 0,5 g (4,1 mmol) p-Fluorstyrol 12e in 5 ml Methanol wurden bei 0°C equim. Brom in CCl_4 zugetropft und 2 h bei Raumtemperatur

gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man ein Gemisch der Produkte der Dibrom 21e und Methoxybromaddition 22e und die gesamte Ausbeute betrug etwa 85 %.

Synthese von Tetracarbonyl[η^2-p-nitrostyrol]eisen(0) 12f

9 g (60,4 mmol) p-Nitrostyrol 12f und 21,98 g (60,4 mmol) $Fe_2(CO)_9$ 13 wurden 48 h bei RT in 100 ml Pentan (abs.) unter Lichtausschluß gerührt (Gas-Entwicklung). Anschließend wurde die Lösung unter Argon abfiltriert und das Lösungsmittel und das $Fe(CO)_5$ in eine mit N_2 gekühlte Falle einkondensiert.
Der schwarze Rückstand (ca. 1 g) wurde bei -78°C mehrmals aus Pentan umkristallisiert. Das ^{1}H-NMR- und IR(Heptan)-Spektrum zeigten keinen Hinweis auf die Bildung des gewünschten Produktes 11f. Die Wiederholung der Reaktion brachte keinen Erfolg.

Synthese von Tetracarbonyl[η^2-styrol]eisen(0) 11a[26]

36 g (98,9 mmol) $Fe_2(CO)_9$ 13 und 200 ml Styrol 12a (als Lösungsmittel und Komplexligand) wurden 2d bei RT unter Lichtausschluß gerührt. Anschließend wurden $Fe(CO)_5$ 16 und überschüssiges Styrol 12a in eine N_2-gekühlte Falle einkondensiert und der Rückstand aus Pentan bei -78°C dreimal umkristallisiert,und dabei betrug die Ausbeute 25 g (93 %) 11a; Schmelzpunkt 12°C (Lit. [26] Fp. 10°C).

^{1}H-NMR($CDCl_3$, -30°C): δ = 4,56 (q, H, $J_{H_1H_{2Z}}$=12,83 und $J_{H_1H_{2E}}$=8,38 Hz); 3,14 (q, H_{2Z}, $J_{H_{2E2Z}}$=2,40 Hz); 2,68 (q, H_{2E}) und 7,13 ppm (bs, 5H, C_6H_5)

IR(Heptan): ν = 2086, 2015, 2009, 1986 cm^{-1} (C≡O)

MS: m/e = 272 (M^+, 0,3), 244 (M^+-CO, 0,2), 216 (M^+-2CO, 5) 188 (M^+-3CO, 8), 160 (M^+-4CO, 35), 104 (Styrol, 100)

Tabelle 17: Umsetzungen von Tetracarbonyl[η^2-styrol]eisen(0) 11a mit Br_2 in CH_3OH unter CO- bzw. Argonatmosphäre[13,27]:

Die Arbeitsvorschrift ist bei der Umsetzung von p-Methoxystyrolkomplex 11c beschrieben.

Produktverteilung: % bezogen auf Ausgangskomplex 11a

11a	3,5 m Br_2-Lsg.(CCl_4)	CH_3OH/CH_2Cl_2 ml	Reaktionsmedium	Gesamte Ausbeute	21a	22a	17a	18a	19a
				%	%	%	%	%	%
3,1g(11,4mmol)	6,8ml(3,84gBr_2 24 mmol)	70/15	CO-Atmosphäre	10,75mmol= 94,3	0,376g(1,42 mmol)≙12,5	0,743g(3,45 mmol)≙30;3	0,38g(1,56 mmol)≙13,7	0,34g(1,75 mmol)≙15,4	0,57g(2,57 mmol)≙22,6
"	"	"	Ar-Atmosphäre	10,41mmol ≙ 91,3	0,36g(1,36 mmol)≙11,9	0,71g (3,31 mmol)≙29,1	0,39g(1,61 mmol)≙14,1	0,295g(1,51 mmol)≙13,3	0,58g(2,61 mmol)≙22.9

Umsetzung von Tetracarbonyl[η^2-styrol]eisen (0) 11a mit Br_2 in $NaHCO_3$/CH_3OH

Eine Mischung aus 60 ml CH_3OH, 15 ml CH_2Cl_2 und 3,08 g feingepulvertes $NaHCO_3$ wurde 1 h bei RT gerührt.
Anschließend wurde die Lösung auf 0°C gekühlt und der genau eingewogene Komplex 11a (Tabelle 18) zugegeben. Danach wurde die Reaktionsmischung auf -80°C gekühlt, unter CO-Atmosphäre gehalten und eine Brom-Lösung (Tabelle 18) zugetropft. Aufarbeitung der Reaktion erfolgte wie bei der Umsetzung von p-Methoxystyrolkomplex 11c. Die Ergebnisse sind in Tabelle 18 zusammengefaßt.

Synthese von Tetracarbonyl[η^2-trans-zimtsäuremethylester]eisen(0) 26[1]

10 g (61,6 mmol) frisch auf 99 % trans-isomerisierte Zimtsäuremethylester 155[37] und 22,4 g (61,6 mmol) $Fe_2(CO)_9$ 13 wurden in 100 ml Benzol (abs.) 24 h bei RT unter Lichtausschluß gerührt. Anschließend wurde durch die Filtration das eventuell nicht umgesetzte 13 abgetrennt. Das Lösungsmittel und während der Reaktion gebildetes $Fe(CO)_5$ 16 wurde in eine N_2-gekühlte Falle einkondensiert. Der aus Pentan bei -80°C 3mal umkristallisierte Rückstand betrug 16,6 g (83 %) 26 (Lit.[1] 64 %).

^{1}H-NMR($CDCl_3$/TMS, -12°C): δ = 3,72 (s, 3H, CO_2CH_3); 4,02 (d, H_A) 4,98 (d, H_B, J_{AB}=11,5 Hz) und 7,15 ppm (bs, 5H, C_6H_5)

Tabelle 18 : Umsetzung von 11a mit Brom und $NaHCO_3$

$NaHCO_3$	11a	CH_3OH/ CH_2Cl_2 ml	2,77m Br_2-Lsg.	Ausbeute	12a %	21a %	22a %	17a %	18a %	19a %
3,08g(36,76 mmol)	2,5g(9,18mmol)	60/15	8,28ml(3,7gBr_2, 22,9mmol)	2,07g≙100%	19,5	-	49,2	6,3	24,5	4,5
0,7g(9,18 mmol)	2 g(7,33 mmol)	60/15	6,9 ml(3,1gBr_2, 19,1 mmol)	1,55g≙ 93%	-	4,1	43,1	6	26,2	13,6

Umsetzung von Tetracarbonyl[η^2-trans-zimtsäuremethylester]eisen(0) 26 mit Br_2 in Methanol

2 g (6,02 mmol) Komplex 26 wurde bei 0°C in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und 60 ml CH_3OH zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf -80°C gekühlt und unter CO-Atmosphäre gehalten. 2,6 ml von 4,67 m Br_2-Lösung in CCl_4 (1,9 g Br_2, 12,1 mmol) wurde in kurzer Zeit zugetropft, wobei die Lösung momentan eine tief-gelb-rote Farbe annahm. Weitere Aufarbeitung erfolgte wie bei Umsetzung von p-Methoxystyrolkomplex 11c. Das ^{1}H-NMR-Spektrum aus dem Rohgemisch (2,6 g) zeigte nur die Bildung von α,β-Dibromzimtsäuremethylester 27 und α-Brom-β-methoxyzimtsäuremethylester 28. Die beiden Verbindungen wurden durch Vergleich mit dem Spektrum authentischer Proben identifiziert.
Wiederholung der Umsetzung von Komplex 26 mit Br_2 in Methanol unter CO brachte keine Insertionsprodukte.

Synthese von Tetracarbonyl[η^2-benzalaceton]eisen(0) 29[38]

10 g (68 mmol) Benzalaceton 157 und 24,9 g (68 mmol) 13 wurden in 100 ml Benzol (abs.) 54 h lang bei RT unter Lichtausschluß gerührt. Anschließend wurde die Lösung von eventuell unumgesetztem 13 durch Filtration befreit. Das Lösungsmittel und während der Reaktion gebildetes 16 wurden in eine N_2-gekühlte Falle einkondensiert. Die Rohausbeute betrug 21,2 g. Die gelben Kristalle wurden in 100 ml Pentan (abs.) unter Argonatmosphäre aufgenommen und bei -30°C 3 mal umkristallisiert, um Tetracarbonyl[η^2-trans-benzalaceton]eisen(0) 29 von ca. 1 % auch gebildeten Benzalacetoneisentricarbonyl zu be-

freien,und dabei schieden 17 g (79 %) 29 in Form gelber Kristalle aus.

^{1}H-NMR- und IR-Spektren sind mit Literaturdaten identisch.

Umsetzung von Tetracarbonyl[η^2-benzalaceton]eisen(0) 29 mit Br_2 in MeOH unter CO-Atmosphäre

2,1 g (6,7 mmol) Komplex 29 wurden bei 0°C in 15 ml CH_2Cl_2 gelöst und 60 ml MeOH zugegeben. Anschließend wurde die Lösung auf -80°C gekühlt und unter CO-Atmosphäre gehalten. 3 ml von 4,67 m Br_2-Lösung in CCl_4 (2,25 g Br_2, 14,05 mmol) wurde innerhalb kurzer Zeit in der Lösung zugetropft. Aufarbeitung erfolge wie bei Umsetzung des Zimtsäuremethylesterkomplexes 26 beschrieben.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum aus dem Rohgemisch (2,05 g) zeigte nur die Bildung von α,β-Dibrombenzalaceton 30 und α-Brom-β-metoxybenzalaceton 31. Die beiden Verbindungen wurden durch Vergleich mit den Spektren authentischer Proben identifiziert.

Synthese von Tetracarbonyl[η^2-3,3-dimethyl-1-buten]eisen(0) 14

10,8 g (12,8 mmol) 3,3-Dimethyl-1-buten 15 und 36 g (9,9 mmol) 13 wurden in 150 ml Pentan 4d bei RT unter Lichtausschluß gerührt. Anschließend wurde die Lösung von nicht umgesetzten 13 befreit. Das Lösungsmittel und während der Reaktion gebildetes 16 wurden in eine N_2-gekühlte Falle einkondensiert. Der Rückstand wurde mit 10 ml Pentan aufgenommen und über Al_2O_3 (neutral, Aktivitätsstufe 1) chromatographiert. (Eiswasser gekühlte Säule, 12x1 cm). Die gelbe Zone wurde aufgefangen und den Lösungsmitteln, restlichen 16 und unumgesetzte Ausgangssubstanz bis 0°C/

10^{-3} Torr abgezogen. Danach erhielt man 1,45 g (10 %) 14.

^{1}H-NMR(Benzol/$CDCl_3$, -40°C: δ = 1,04 (bs, 9H, $(CH_3)_3C$-) ;
2,45 (AB-Teil, 2H, J_{AB}=1,5 Hz); 3,51 ppm
(X-Teil, H, J_{AX}=8,5 Hz, J_{BX}=13,5 Hz).

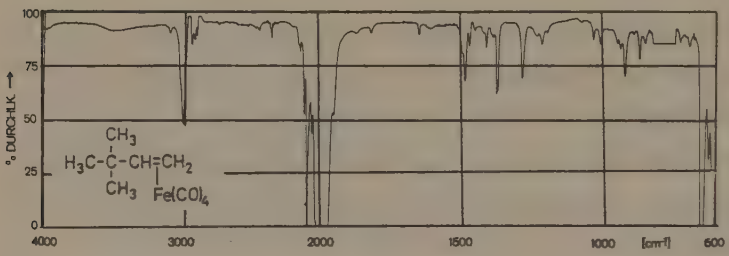


Abb. 36: IR-Spektrum von 14 (CCl_4)

IR(Heptan): ν = 2080, 2005, 2001, 1982,2 cm^{-1} (C≡O)

MS: m/e = 252 (M^+,fehlt), 224 (M^+-CO,1), 196 (M^+-2CO,2) 168 (M^+-3 CO, 6), 140 (M^+-4CO, 9), 84 (freie Ligar 15,16) 69(Ligand-CH_3, 63), 41 (Ligand-C_2H_4, 100)

Photochemische Synthese von Tetracarbonyl[η^2-3,3-dimethyl-1-buten]eisen(0) 14

2 g (23,8 mmol) 3,3-Dimethyl-1-buten 15 und 6 ml Pentan wurden in einem Schlenkgefäß zusammengemischt und 4,7 g (23,8 mmol) 16 zugegeben. Anschließend wurde die Lösung auf -80°C gekühlt und 2 h mit einer Hg-Niederdrucklampe belichtet (wassergekühlter Pyrexschacht).

Nach Abziehen des Lösungsmittels und unumgesetzter Reaktanten erhielt man 2,4 g (40 %) 14 in Form gelber Kristalle.

Umsetzung von Tetracarbonyl[η^2-3,3-dimethyl-1-buten]eisen(0) 14 mit Br_2 in Methanol

0,83 g (3,29 mmol) Komplex 14 wurde bei 0°C in 15 ml CH_2Cl_2 gelöst und 60 ml MeOH zugegeben. Anschließend wurde die Lösung auf -80°C gekühlt und unter CO-Atmosphäre gehalten. 2,7 ml von 2,77 m Br_2-Lösung in CCl_4 (1,2 g Br_2, 7,6 mmol) wurde langsam in diese Lösung getropft. Weitere Aufarbeitung wurde wie bei der Umsetzung von p-Methoxystyrolkomplex 11c durchgeführt.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum aus dem Rohgemisch (0,87g)zeigte nur die Bildung von 1,2-Dibrom-3,3-dimethylbutan 24 und 1-Brom-2-methoxy-3,3-dimethylbutan 25. Die beiden Verbindungen wurden durch Vergleich mit den Spektren authentischer Proben identifiziert.

Synthese von cis- und trans-Cycloocten[143]

a) Synthese des N,N,N-Trimethylcyclooctylammoniumjodids 157 ist bei Zigler, Wilms, Lieb. Ann. Chem. 1, 10 (1950), ausführlich beschrieben.

b) Darstellung von Silber-I-Oxid (Ag_2O)[73]

119 g (0,7? mmol) $AgNO_3$ wurden in 300 ml H_2O gelöst und mit 40 %-KOH-Lösung versetzt, bis kein weiteres Ag_2O ausfile. Der schwarzbraune Niederschlag wurde über eine Fritte abfiltriert und mit 400 ml H_2O (portionsweise) gewaschen und

über P_2O_5 in einem Exikator getrocknet.

c) Umsetzung von Ag_2O mit N,N,N-Trimethylcyclooctylammoniumjodid 157

wurden in 300 ml H_2O gelöst und 57 g frisch hergestellten (0,25 mmol) Ag_2O portionsweise zugegeben. Anschließend wurde die Lösung 8 h bei RT gerührt und freigesetztes AgJ abiltriert. Das eingeengte Filtrat wurde in einen 250 ml Zweihalskolben umgefüllt und zwei mit CO_2-gekühlte Fallen angeschlossen. Danach erhöhte man die Temperatur des Reaktionskolbens auf 90-120°C und nach etwa 15 Minuten zog man zuerst mit vermindertem, dann mit vollem Wasserstrahlvakuum die Reaktionsprodukte ab.

Die Reaktion ist dann beendet, wenn keine Produkte mehr überkondensieren. Die Produkte in den Kühlfallen wurden vereinigt, mit 100 ml H_2O versetzt und die organische Phase abgetrennt.

Die wässrige Phase wurde mit 3x100 ml Ether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit 5x100 ml H_2O gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde 19,3 g (53 %) cis/trans-Cycloocten(53/55)überdestilliert (Lit.[143] 50 %)

^{1}H-NMR(CCl_4) von 53 u. 55: δ = 0,47 - 2,53 (m, 12H); 5,4 ppm (m, 2H)
GC (Säule TCEP, 10 %, 2m, 50°C); 1,1 Min. cis-Cycloocten 55 (44 %), 1,4 Min. trans-Cycloocten 53 (56 %)

Synthese von Tetracarbonyl[η^2-trans-cycloocten]eisen(0) 54[68]

8 g (73 mmol) cis/trans-Cycloocten 55/53 (44/56) und 25 g (70 mmol) 13 wurden in 150 ml Pentan (abs.) 24 h bei RT unter Lichtausschluß gerührt. Anschließend wurde die Lösung von unumgesetzten 13 durch Filtration

befreit. Das Lösungsmittel und 16 wurden in eine mit N_2-gekühlte Falle einkondensiert. Der Rückstand wurde aus Pentan fünfmal bei -30°C umkristallisiert. So konnte der trans-Cyclooctenkomplex vom cis-Isomer getrennt werden. Danach wurde der trans-Komplex 54 zur Abtrennung geringer Mengen $Fe_3(CO)_{12}$ über Al_2O_3 (neutral, Aktivitätsstufe I) chromatographiert (gekühlte Säule 0°C, 12x2 cm).

Nach Abziehen des Lösungsmittels blieben 7,5 g (66 %) 54 in Form gelber Kirstalle zurück; Schmelzpunkt + 21,5°C (Lit.[68] 12°C).

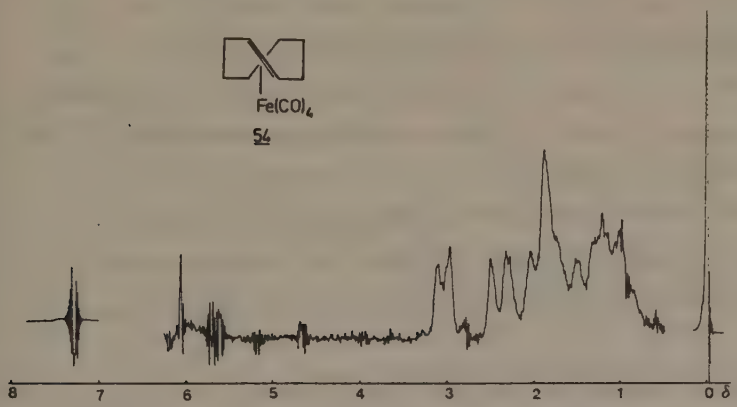


Abb. 37: ^{1}H-NMR-Spektrum von 54 ($CDCl_3$, -20°C, rel. TMS)

^{1}H-NMR(Benzol, $CDCl_3$,-20°C): δ = 0,75 - 2,57 (m, 12H); 3,03 ppm (bd, 2H)

IR(Heptan): ν = 2080,8, 2006, 2001, 1981 cm^{-1} (C≡O)

Lit.[68] IR(Hexan): ν = 2078,9, 2004, 1997,3, 1977,2 cm^{-1} (C≡O)

MS: m/e = 278 (M^+,4), 250 ($M^{\pm}$CO, 9), 222 ($M^{\pm}$2CO, 12) 194 ($M^{\pm}$3CO, 50), 166 ($M^{\pm}$4CO, 100), 124 (M-42, 31), 110 ($M^{\pm}$Fe,trans-Cycloocten,40),56 ($M^{\pm}C_4H_6$, 67), 41 ($M^{\pm}CH_3$, 17)

$C_{12}H_{14}FeO_4$:	ber.	gef.
	51,8 % C	49,2 % C
	5,1 % H	5,1 % H

Umsetzung von Tetracarbonyl[η^2-trans-cycloocten]eisen(0) 54 mit Br_2 in Methanol

15 ml CH_2Cl_2 und 60 ml CH_3OH wurden in einem Schlenkgefäß bei 0°C gerührt und 2 g (7,2 mmol) Komplex 54 zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf -78°C gekühlt und unter CO-Atmosphäre gehalten. 5,1 ml von 2,97 m Br_2-Lösung in CCl_4 (2,42 g Br_2,15,1 mmol) wurden innerhalb kurzer Zeit zugetropft, wobei die Lösung eine gelb-rote Färbung annahm. Man ließ 0,5 h bei -78°C rühren, in 0,5 h auf 0°C erwärmen und hielt 0,5 h bei 40°C. Danach wurde die Reaktionsmischung mit 100 ml Eiswasser versetzt und mit 3x100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden noch einmal mit 50 ml H_2O gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet.

Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der ölige Rückstand mit Pentan Diethylether (97:3) an neutralem Kieselgel 60 (70-230 mesh) durch Säulenchromatographie (35x2 cm, 5°C) aufgetrennt, wobei die Produkte 65 (7,1 %) 66a (Spur) und 67 (13 %) nacheinander eluiert wurden. trans-Cyclooctan-1,2-dicarbonsäuredimethylester 68 (54,2 %) ließ sich mit Ether eluieren.

Die gesamte Ausbeute betrug etwa 75 % bezogen auf Ausgangskomplex 54. Die beiden Verbindungen 65 und 66a wurden am GC(Säule OV 101, Glaskappillare 70 m, 140°C) durch Vergleich der Retentionszeiten mit authentischen Proben gaschromatographisch identifiziert.

67-^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1,13 - 2,4 (m, 12H); 3,1 (m, H, HC-CO_2CH_3); 3,73 (s, 3H, CO_2CH_3); 4,65 (m, H_2, HCBr)

$J_{H_\alpha H_\beta}$ =10,9 Hz (Doppelresonanz)

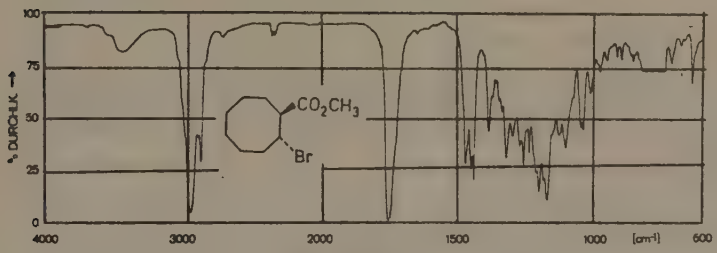


Abb. 38: IR-Spektrum von 67 (CCl_4)

-IR(CCl_4): ν = 2940 (s), 2880 (m), 1470 (m), 1448 (m), 1438 (m), (CH_2 und CH_3), 1746 (s), C=O), 1200 (m), 1170 (s), 1165 (s) (HC-Br), 715 (w), 635 (w) (C-Br)

-MS: m/e = 169 (M^+-Br, 37), 109 (M^+-HCO_2CH_3, 100)

$C_{10}H_{17}BrO_2$

ber.	gef.
48,3 % C	50,1 % C
6,9 % H	6,9 % H

68-^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1,1 - 2,0 (m, 12H); 2,90 (bs, 2H), 3,62 ppm (s, 6H, $2CO_2CH_3$)

-IR(CCl_4): ν = 2960 (m), 2940 (m), 2860 (m), 1470 - 1440 (m) (CH_2 und CH_3), 1742 (s) (C=O), 1285 (w) (C-O), 1325 (w), 1250 (m), 900 (w) cm^{-1} typische Banden

-MS: m/e = 228 (M^+,0,9), 196/197 ($M^{\pm}OCH_3$, 41/31), 168 ($M^{\pm}CO$, 56), 136/137 ($M^{\pm}OCH_3$, 25/24), 109 ($M^{\pm}CO$, 100)

GC: (Säule DEGS, 2 m, 10 %, 180°C): 8,1 Min.(isomerenrein)

Umsetzung von cis/trans-Cycloocten 55/53 mit $Fe(CO)_5$ 16 und Br_2 in Methanol unter CO-Atmosphäre

0,2 g (1,8 mmol) cis/trans-Cycloocten 55/53 (44:56) wurden in 50 ml Methanol gelöst und auf 0°C gekühlt. Anschließend wurden 0,97 ml (2,8 mmol) $Fe(CO)_5$ 16 zugegeben und 1,2 g (7,3 mmol) Br_2 langsam zugetropft, wobei eine gelbliche Rauchwolke entstand (Bildung von $FeBr_3$ und Freisetzung von CO).
Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei RT gerührt und nach Abziehen des Lösungsmittels über Kieselgel 60 (70-230 mesh) abfiltriert.

Das ^{1}H-NMR($CDCl_3$)-Spektrum zeigte nur die Bildung von trans-1,2-Dibromcyclooctan 65 und trans-1-Brom-2-methoxycyclooctan 73.

Synthese von Tetracarbonyl[η^2-cis-cycloocten]eisen(0) 56

1,5 g (136,4 mmol) cis-Cycloocten 55 und 36 g (99,8 mmol) 13 wurden in 150 ml Pentan (abs.) 75 h bei RT unter Lichtausschluß gerührt. Anschließend wurde die Lösung von unumgesetzten 13 durch die Filtration befreit und das Lösungsmittel und 16 in eine mit N_2 gekühlte Falle einkondensiert. Der Rückstand wurde in 5 ml Pentan (0°C) aufgenommen und über Al_2O_3 (neutral, Aktivitätsstufe I) chromatographiert (Säule 10 cm x 1, 0°C). Nach Abziehen des Lösungsmittels und des unumgesetzten freien Liganden bei 0 bis 10°C/10^{-3}Torr mit Hilfe einer Kurzwegdestillationsapparatur blieb 16,2 g (58 %) 56 in Form eines gelben Öls; Schmelzpunkt -4°C (Lit.[69] Fp: -20°C)

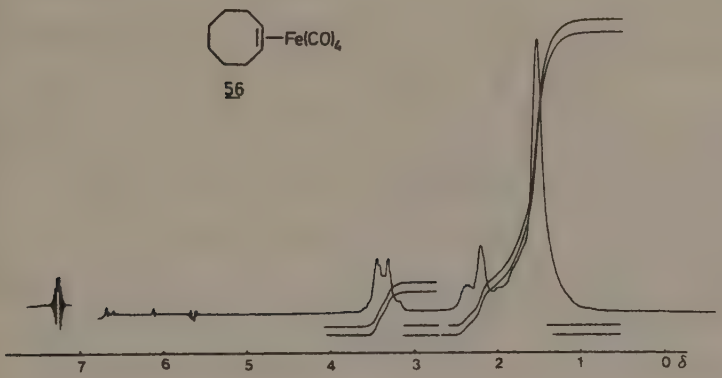


Abb. 39: ^{1}H-NMR-Spektrum von 56 ($CDCl_3$,-20°C, lock Signal C_6H_6)

^{1}H-NMR(Benzol, $CDCl_3$, -20°C): = 1,1 - 2,48 (m, 12H)
3,3 ppm (bd, 2H)

IR(Heptan): ν = 2078,4, 2002, 1998, 1977 cm^{-1} (C≡O)

MS: m/e = 278 (M^+, 2), 250 (M^+-CO, 2), 222 (M^+-2CO, 3) 194 (M^+-3CO, 18), 166 (M^+-4CO, 22), 110 (M^+-Fe, cis-Cycloocten, 22), 82(M^+-C_2H_4, 65), 67 (M^+-CH_3, 100)

$C_{12}H_{14}O_4$: ber. 51,8 % C 5,1 % H; gef. 48,9 % C 5,0 % H

Umsetzung von Tetracarbonyl[η^2-cis-cycloocten]eisen(0) 56 mit Br_2 in Methanol

15 ml CH_2Cl_2 und 60 ml Methanol wurden in einem Schlenkgefäß bei 0°C gerührt und 2,6 g (9,6 mmol) Komplex 56 zugegeben und gelöst. Anschließend wurde die Lösung auf -78°C gekühlt und unter CO-Atmosphäre gehalten. 7,44 ml von 2,97 m Br_2-Lösung in CCl_4 (3,54 g Br_2, 22,1 mmol) wurde in 3 Min. zugetropft, wobei eine gelb-rote Farbänderung auftrat. Man arbeitete wie bei der Umsetzung von trans-Cyclooctenkomplex 54 weiter. Der ölige Rückstand wurde mit Pentan/Diethylether (98:2) an neutralem Kiesegel 60(70-230 mesh) durch Säulenchromatographie (35x2 cm, 5°C) aufgetrennt, wobei die Produkte 65 (53 %), 73 (30,3 %) und 74 (10,1 %) eluiert werden konnten. Dagegen ließ sich der cis-Cycloocten-1,2-dicarbonsäuremethylester 75 (3-4 %) erst mit Ether eluieren.

65-^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1,1-2,6 (m, 12H) und 4,5 ppm (m, 2H)

-IR(CS_2): ν = 2935 (s), 2875 (w), 2860 (m), 1440 (m) usw. ($-CH_2-$), 698 (m), 612 (w) (C-Br)

73-^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1,1 - 2,35 (m, 12H); 3,35 (s, 3H, OCH_3) 3,45 (m, H, HC -OCH_3) und 4,2 ppm (m,H-C-Br)

-IR(film): ν = 2938 (s), 2860 (m), 1445 (m), 1465 (m) (-CH_2-), 2825 (m), 1120 (m), 1100 (s) (OCH_3), 665 (w) (C-Br-)

GC: (Säule DEGS, 10 %, 2 m, 145°C):7,4 Min.

74-^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1,2 - 2,5 (m, 12H); 3,25 (s, 3H, OCH_3) 3,28 (m, H, $HCOCH_3$) und 4,3 ppm (m, H-C-Br)

-IR(film): ν = 2938 (s), 2858 (m), 1450 (w), 1475 (w) (-CH_2-), 2820 (w), 1098 (s) (OCH_3), 670 (w) cm^{-1} (C-Br)

GC: (Säule DEGS, 10 %, 2 m, 145°): 12,2 Min.

75-^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1,2 - 2,3 (m, 12H); 2,95 (m, 2H) und 3,65 ppm (s, 6H, $2CO_2CH_3$)

-IR(CCl_4): ν = 2965 (m), 2938 (m), 2860 (m), 1470 (m), 1450 (m). 1140 (m) (-CH_2 und CH_3-), 1745 (s) (C=O), 1265 cm^{-1} (C-O) und typische Banden (1325 (w), 1250 (m) und 900 (w) cm^{-1}) fehlen

GC: (Säule DEGS, 2 m, 10 %, 180°C): 9,1 Min. (isomerenrein)

Umsetzung von Tetracarbonyl[η^2-cis-cycloocten]eisen(0) 56 mit Br_2 in Methanol unter CO-Druck

16 ml CH_2Cl_2 und 60 ml CH_3OH-Lösung wurden in einem Glaseinsatz auf -10°C gekühlt und 2 g (7,2 mmol) Komplex 56 gelöst. Die Lösung wurde auf -78°C gekühlt und 7 ml von 2,5 m Br_2-Lösung in CCl_4 (3,2 g Br_2, 20,16 mmol) langsam zugetropft, wobei eine gelb-rote Farbänderung auftrat. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit Glaseinsatz in einem Autoklaven, bei 90 atm. CO-Druck und -78°C 0,5 h gehalten, unter gleichem CO-Druck in 0,5 h auf RT erwärmt und 0,5 h bei 40°C gehalten. Nach Abkühlen des Autoklaven mit Eiswasser wurde der CO-Druck abgelassen. Die Lösung wurde mit 100 ml H_2O versetzt und mit 3x100 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und nach Abziehen des Lösungsmittels wurden 2,03 g Rohausbeute erhalten. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigte keine Verbesserung des Anteils an cis-Cycloocten-1,2-dicarbonsäuredimethylester 75.

Synthese von trans-1-Brom-2-methoxycyclooctan 73 und cis-1-Brom-4-methoxycyclooctan 74[80]

Zu einer Lösung von 5,5 g (0,05 mmol)cis-Cycloocten 55 in 100 ml Methanol wurden unter Rühren bei RT zunächst katalytische Mengen H_2SO_4 und dann in 0,5 h 8,9 g (0,05 mmol) N-Bromsuccinimid gegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 1 h bei RT gerührt und mit 500 ml H_2O versetzt. Danach extrahierte man mit 4x100 ml n-Hexan, wusch die vereinigten Extrakte mit $NaHCO_3$-Lösung sowie H_2O und trocknete über $MgSO_4$. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man ein Isomerengemisch, das durch präparative Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Benzol/Essigester 20:1) aufgetrennt wurde.

1. Fraktion enthielt 5-Bromcyclooct-1-en (0,9 %)

2. Fraktion enthielt trans-1-Brom-2-methoxycyclooctan 73 (43 %), ^{1}H-NMR- und IR-Spektrum, siehe Umsetzung von cis-Cycloocten-komplex 56 mit Br_2

3. Fraktion enthielt cis-1-Brom-4-methoxycyclooctan 74 (45 %), ^{1}H-NMR- und IR-Spektrum, siehe Umsetzung von cis-Cyclooctenkomplex 56 mit Br_2.

Synthese von cis- und trans-2-Methoxycyclooctancarbonsäuremethyl-ester 66a,b[21]

a) Synthese von trans-8-Methoxycyclooct-4-en-1-carbonsäuremethylester 69
Eine Lösung von 6,5 ml (53 mmol) 1,5-Cyclooctadien, 0,2 g (1,15 mmol) $PdCl_2$, 2,92 g (21,7 mmol) $CuCl_2$ (wasserfrei), 1,85 (43,22 mmol) LiCl (wasserfrei) und 3,6 g (43,85 mmol) CH_3CO_2Na wurden in 65 ml Methanol gelöst. Anschließend wurde die Lösung in einem Autoklaven bei 100°C 42 h unter CO-Druck (40 atm) gerührt. Nach Abkühlen des Autoklaven wurde die Lösung mit einer Fritte abfiltriert und der Rückstand mit 3x40 ml Methanol gewaschen. Nach Abziehen des Methanols wurde der ölige Rückstand mit 4x75 ml Pentan extrahiert und das Lösungsmittel abgezogen. Trennung von unumgesetzten 1,5-Cyclooctadien und Isomeren wurde mit Hilfe der präparativen GC (Säule SE 30, 10 %, 2 m, 150°C) durchgeführt.

69-^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1,5 - 3,05 (m, 9H); 3,28 (s, 3H, OCH_3); 3,68 (s, 3H, CO_2CH_3); 3,5 (m, H, $HC-OCH_3$) und 5,6 ppm (m, 2H)

b) Synthese von trans-2-Methoxyoctancarbonsäuremethylester 66a[21]

126mg (0,65 mmol) trans-8-Methoxycyclooct-4-en-1-carbonsäuremethylester 69 wurden in 10 ml Methanol gelöst und mit 40 mg Pd/C versetzt. Anschließend wurde mit H_2 hydriert, ($V = \frac{n\,R\,T}{p}$ = 16 ml H_2) und nach Beendigung der Reaktion der Katalysator abfiltriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man 66a (84 %).

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1,2 - 2,1 (m, 12H); 2,6 (m, H, H-C-CO_2CH_3); 3,28 (s, 3H, OCH_3); 3,6 (m, H, HC-OCH_3) und 3,67 ppm (s, 3H, CO_2CH_3)

$J_{H_\alpha H_\beta}$ =10,3 Hz (Doppelresonanz)

c) Isomerisierung von trans-8-Methoxycyclooct-4-en-1-carbonsäuremethylester 69

Eine Lösung von 54,5 mg (0,28 mmol) 69 und 38,15 mg (0,71 mmol)Natriummethanolat wurden in 2,45 ml Methanol gelöst und 2 h unter Rückfluß gehalten. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde eingeengt und mit 0,7 %iger HCl-Lösung neutralisiert. Die Lösung wurde mit 4x5 ml CH_2Cl_2 extrahiert und über $MgSO_4$ getrocknet.

Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde das Isomerengemisch wie unter b) mit H_2(Pd/C) hydriert und aufgearbeitet.

Analytisches-GC (Säule SE 30, 10 %, 156 Min., 6FT):

7 Minuten Cyclooctancarbonsäuremethylester 70 (55,3 %), 12,5 Minuten cis-2-Methoxycyclooctancarbonsäuremethylester 66b (20,7 %) und 11 Minuten trans-2-Methoxycyclooctancarbonsäuremethylester 66a (24 %).

Hydrolyse von trans-Cyclooctan-1,2-dicarbonsäuredimethylester 68[65]

0,161 g (0,71 mmol) Dimethylester 68 und 1,29 ml KOH-Lösung (15 %) wurden 4 h unter Rückfluß gehalten. Nach Abkühlen der Lösung wurde mit 3x30 ml Diethylether extrahiert und die wässrige Phase mit 25 %iger H_2SO_4 angesäuert. Dann wurde das Produkt mit Ether aufgenommen. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Methylcyclohexan/Ether (1:1) umkristallisiert, und die Ausbeute betrug an 71 (92,3 %).

^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1,3 - 2,2 (m, 12H); 2,92 (bs, 2H) und 11,7 ppm (bs, 2H, $2CO_2H$)

Ein Teil trans-Cyclooctan-1,2-dicarbonsäure 71 wurde mit etherischer Diazomethan-Lösung in trans-Cyclooctan-1,2-dicarbonsäuremethylester 68 übergeführt und ^{1}H-NMR- und GC-mäßig (Säule DEGS, 10 %, 2 m, 180°C) mit ursprünglichem trans-Cyclooctan-1,2-dicarbonsäuredimethylester 68 verglichen.

Die Raumgruppen und die Zelldimension von trans-1,2-Cyclooctandisäure wurde von Herrn Priv. Doz. Dr. O. Ermer bestimmt und mit authentischen Kristallstrukturen verglichen.[87 +)]

+) Photografische Messungen wurden auf einer Päzessionskamera durchgeführt.

Isomerisierung von cis-Cyclooctan-1,2-dicarbonsäuredimethylester 75 in trans-Cyclooctan-1,2-dicarbonsäuredimethylester 68[65,89]

10 mg (0,044 mmol) cis-Cyclooctan-1,2-dicarbonsäuredimethylester und 3 %iger $NaOCH_3$-Lösung wurden 1,5 h unter Rückfluß gehalten. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde mit gasförmigem HCl neutralisiert und dabei entstandenes NaCl mit einer Fritte abfiltriert. Nach Abziehen des Methanols wurden zum Diester ein paar Tropfen Diazomethan gegeben. Die Ausbeute betrug 7 mg (70 %) für 68 und 75 (96:4).
GC-Analyse wurde über (Säule DEGS 10 %, 2 m, 180°C) durchgeführt : 8,1 Min (96 %) trans-Diester 68, 9,4 Min. (4 %) cis-Diester 75.
^{1}H-NMR-($CDCl_3$)- und IR-Spektrum siehe Umsetzung von cis- und trans-Cyclooctentetracarbonyleisenkomplexe 56 und 54.

Synthese von Tetracarbonyl[η^2-cyclohepten]eisen(0) 58

8 g (83,2 mmol) Cyclohepten 57 und 20 ml Pentan (abs.) wurden in einem 100 ml Schlenkgefäß zusammengemischt. Die Lösung wurde auf -15°C gekühlt und 3,6 ml (27,7 mmol) $Fe(CO)_5$ 16 zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf -80°C gekühlt und 2 h mit einer HPK 125 Lampe belichtet, wobei sich die Lampe in einer wassergekühlten Pyrexapparatur befand. Danach wurde das Lösungsmittel und unumgesetztes 16 bei -30 bis - 20°C/10^{-3}Torr in eine mit N_2-gekühlte Falle einkondensiert. Der Rückstand wurde mit wenigem Pentan aufgenommen und über Al_2O_3 (neutral, Aktivitätsstufe 1) chromatographiert (gekühlte Säule 10x1 cm, -30°C) um kleine Mengen $Fe_3(CO)_{12}$ zu befreien. Die gelbe Zone wurde aufgefangen, eingeengt und unumgesetztes Cyclohepten mit Hilfe einer Kurzwegdestillation bei -10 bis -5°C/10^{-3} Torr abgezogen, wobei die Ausbeute für 58 (2,7 g ≙ 37 %) betrug;Schmelzpunkt;14,5°C (gelbe

Kristalle).

^{1}H-NMR(Benzol/$CDCl_3$-25°C): δ = 1,02 - 2,61 (m, 10H) und 3,51 ppm (m, 2H)

IR(Heptan): ν = 2078,6, 2002, 1998, 1978,7 cm^{-1} (C≡O)

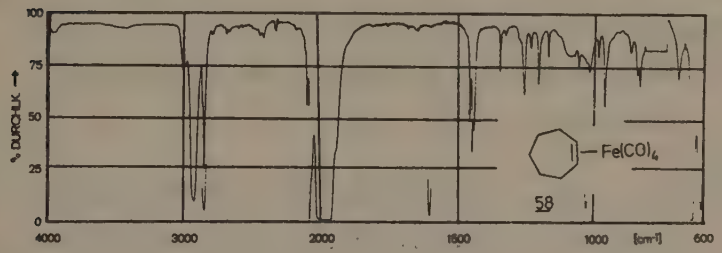


Abb. 40: IR-Spektrum von 58 (CCl_4)

MS: m/e = 264 (M^+, 1), 236 (M^+-CO, 1),208 (M^+-2CO,4) 180 (M^+-3CO, 9), 152 (M^+-4CO, 12), 96 (M^+-Fe, Cyclohepten, 41), 81 (M^+-CH_3, 61), 66/67 (M^+-CH_2, 58/92), 54 (M^+-CH, 100)

$C_{11}H_{12}FeO_4$: ber. 49,3 % C, 4,5 % H; gef. 50,7 % C, 4,7 % H

Umsetzung von Tetracarbonyl[η^2-cyclohepten]eisen(0) 58 mit Br_2 in Methanol

16 ml CH_2Cl_2 und 60 ml Methanol wurden in einem Schlenkgefäß gerührt, auf -30°C gekühlt und dann 0,85 g (3,22 mmol) Komplex 58 zugegeben und gelöst. Anschließend wurde die Lösung auf -78°C gekühlt und unter CO-Atmosphäre gehalten. 2,8 ml von 2,9 m Br_2 in CCl_4 (1,34 g Br_2, 84 mmol)

wurden in kurzer Zeit zugetropft, wobei eine gelb-rote Farbänderung auftrat. Man fuhr weiter wie bei der Umsetzung des trans-Cycloocten-komplexes 54 beschrieben. Die gesamte Ausbeute betrug etwa 2,45 mmol ≙ 76,2 % bezogen auf Ausgangskomplex 58. Die Trennung der Produkte erfolgte über neutralem Kieselgel 60 (70 - 230 mesh) mit Pentan/Ether (97:3)als Laufmittel, wobei sich die folgenden Produkte 76 (22,5), 77 (31,7 %) und 78/79 (3 : 2): 7,8 % nacheinander eluieren ließen.80a (14,2 %) wurde mit reinem Ether heruntergewaschen.

76-^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1,5 - 2,52 (m, 10H) und 4,61 ppm (m, 2H)

-IR(CS_2): ν = 2940 (s), 2865 (m), 1432 (m), 1445 (m) ($-CH_2-$), 747 - 655 (w), 602 (m) cm^{-1} (C-Br Banden)

IR-Daten wurden nach Lit.[81] hergestellte trans-1,2-Dibromcycloheptan 76 verglichen.

77-^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1,23 - 2,4 (m, 10H); 3,4 (s, 3H, OCH_3); 3,55 (m, H, $HCOCH_3$) und 4,2 ppm (m, H,HC-Br)

$^3J_{H_1H_2}$ = 6,57 Hz (Doppelresonanz)

Kopplungskonstante wurde mit der des nach Lit.[81] hergestellten trans-1-Brom-2-methoxycycloheptans 77 ($^3J_{H_1H_2}$ = 6,55 Hz) verglichen.

-IR(CCl_4): ν = 2985 (m), 2940 (s), 1460 (m), 1445 (m) ($-CH_2$), 2830 (m), 1108 (s) und 1095 (s) ($HC-OCH_3$), 1200 - 1185 (w) (H-CBr), 688 (w), 650 (w) cm^{-1} (C-Br)

79-^{1}H-NMR($CDCl_3$, cis): δ = 1,36 - 2,4 (m, 10H); 2,82 (m, H, H-CCO_2CH_3); 3,74 (s, 3H, CO_2CH_3) und 4,9 ppm (m, H, H-C-Br)

$J_{H_\alpha H_\beta}$ = 2,9 Hz (Doppelresonanz)

78-^{1}H-NMR($CDCl_3$,trans): δ = 1,36 - 2,4 (m, 10H); 2,98 (m, H, H-CCO_2CH_3); 3,74 (s, 3H, CO_2CH_3); 4,52 ppm (m, H, H-C-Br)

$J_{H_\alpha H_\beta}$ = 9,4 Hz (Doppelresonanz)

-IR(CCl_4;cis u. trans): ν = 2940 (s), 2865 (m), 1470 -1438 (m) (CH_3 und CH_2), 1746 (s) (C=O), 1220 (m) - 1165 (m) (H-C-Br), 678 (w) cm^{-1} (C-Br)

MS: m/e = 235 (M^+, 0,1), 155 (M^+-Br, 21), 95 (M^+-HCO_2CH_3, 100)

$C_{11}H_{12}FeO_4$:

ger.	gef.
45,9 % C	43,1 % C
6,4 % H	6,0 % H

80a-^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1,2 - 2,3 (m, 10H); 2,96 (m, 2H) und 3,66 ppm (s, 6H, $2CO_2CH_3$)

-IR(CCl_4): ν = 3000 (w), 2958 (s), 2938 (s), 2860 (m), 1438 (m), 1458 (m) (CH_2 und CH_3), 1742 (s) (C=O-), 1264 - 1140 (s) (C-O)

---

cis-2-Methoxycycloheptancarbonsäuremethylester: $J_{H_\alpha H_\beta}$ = 3,5 Hz(Doppelresonanz)[8]

trans-2-Methoxycycloheptancarbonsäuremethylester: $J_{H_\alpha H_\beta}$ = 8,7 Hz(Doppelreonanz)

-GC-Analyse: (Säule DEGS 10 %, 2 m, 175°C): 9,5 Min. isomerenrein

-MS: m/e = 214 (M^+, 0,07), 182/183 (M^+-OCH_3, 30/27), 154 (M^+-CO, 60), 122 (M^+-$HOCH_3$, 52), 94/95 (M^+-CO, Cyclohepten, 100/54)

Isomerisierung von cis-Cycloheptan-1,2-dicarbonsäuredimethylester 80a in trans-Cycloheptan-1,2-dicarbonsäuredimethylester 80b[65,89]

8 mg (0,037 mmol) cis-Diester 80a und 2,5 ml 3 %ige $NaOCH_3$-Lösung wurden 1,5 h unter Rückfluß gehalten. Nach Abkühlen der Lösung wurde die Reaktionsmischung mit gasförmigem HCl neutralisiert und das entstandene NaCl abfiltriert.
Nach Abziehen des Methanols wurden zu der Lösung einige Tropfen Diazomethan gegeben. Die Ausbeute betrug etwa 6 mg (75 %) für das Gemisch 80a,b.

GC-mäßige Analyse (Säule DEGS, 10 %, 2 m, 175°C):
8,5 Minuten trans-Diester-80b (84,6 %), 9,5 Minuten cis-Diester 80a (14,6 %)

Synthese von trans-1,2-Dibromcycloheptan 76

Zu einer Lösung von 0,5 g (5,2 mmol) Cyclohepten 57 in 5 ml CCl_4 wurde eine equimolare Menge Brom in CCl_4 zugetropft. Nach kurzer Zeit verschwand die rot-braune Farbe. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man 1,2 g (90,3 %) dibromaddierte Verbindung 76. ^{1}H-NMR-Daten sind bei Umsetzung von Cycloheptenkomplex 58 aufgelistet.

Synthese von 1-Brom-2-methoxycycloheptan 77

Zu einer Lösung von 0,5 g (5,2) Cycloheptan 57 in 5 ml CH_3OH wurde eine equimolare Menge Brom in CCl_4 zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei RT gerührt und nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man ein Gemisch der Produkte der Dibrom-76 und Methoxybromaddition 77. Die spektroskopischen Daten sind vorn aufgelistet und die Kopplungskonstante von trans-1-Brom-2-methoxycycloheptan 77 $J_{H_1H_2}$ = 6,6 Hz gemessen.

Synthese von Tetracarbonyl[η^2-cyclohexen]eisen(0) 60

a) 30 ml (0,296 mol) Cyclohexen 59 in einem 50 ml Zweihalskolben wurden auf -15°C gekühlt und 3,9 ml (0,0296 mol) $Fe(CO)_5$ 16 zugegeben. Die Lösung wurde auf -80°C gekühlt und 2 h mit einer HPK 125 Lampe belichtet, wobei sich die Lampe in einer wassergekühlten Pyrexapparatur befand. Der Reaktionsverlauf wurde mit Hilfe der IR-Spektroskopie verfolgt (ν C≡O : 2075, 1994, 1974 cm^{-1}). Oberschüssiges Cyclohexen und unumgesetztes 16 wurden bei -40°C bis -35°C/10^{-3} Torr in eine mit N_2-gekühlte Falle einkondensiert.
Das IR-Spektrum des Rückstandes zeigte nur Zersetzungsprodukte des Eisenpentacarbonyls.

b) Die Belichtung wie unter a) wurde wiederholt und etwa Zweidrittel des überschüssigen Cyclohexen 59 und 16 bei -40°C/10^{-3} Torr in eine N_2-gekühlte Falle einkondensiert.

^{1}H-NMR(Benzol, $CDCl_3$,-34°C): δ = 5,7 (m, olefinisches H von Cyclohexen)
4,14 (m, komplexierte Doppelbindung)
1,2-2,5 ppm (m, gesättigte CH_2-)

c) 30 ml (0,296 mmol) Cyclohexen 59 in einem 300 ml Schlenkgefäß wurden auf -15°C gekühlt und 3,9 g (0,0296 mol) 16 zugegeben. Die Lösung wurde auf -80°C gekühlt und 2 h wie unter a) belichtet. Anschließend wurde eine auf -60°C gekühlte 140 ml CH_3OH/60 ml CH_2Cl_2-Lösung zugegeben, bis zur Homogenität der Lösung gerührt, auf -80°C gekühlt und unter CO-Atmosphäre gehalten. 60 g (0,33 mol)Br_2 in 30 ml CCl_4 wurden unter Rühren langsam zugetropft, wobei eine gelb-rote Farbänderung auftrat. Danach wurde die Lösung 0,5 h bei -80°C gerührt. in 0,5 h auf RT aufgebaut und 0,5 h bei 40°C gehalten. Nach Abkühlen der Lösung wurde mit 200 ml Eiswasser versetzt und mit 3x200 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man 67 g Produktgemisch.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum konnte man die Bildung der Insertionsprodukte nicht wahrnehmen, deshalb wurde ein Teil des Rohgemisches über neutralem Kieselgel 60 (70-230 mesh) vorgetrennt (Säule 35x2 cm, 5°C) (Laufmittel Pentan/Diethylether (97:3)).
Nach Eluieren von 81 (58 g ≙ 85 %) und 82 (8 g ≙ 14 %) wurden die Insertionsprodukte mit Ether eluiert und dieser Vorgang viermal wiederholt. Die vereinigten Insertionsprodukte wurden wie oben mit Laufmittel Ether/Pentan (3:97) chromatographiert, wobei die Produkte 150 mg (0,3 %) 83 und 260 mg (0,6 %) 84 nacheinander eluiert wurden.

83-^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1,15 - 2,55 (m, 6H); 2,72 (m, H-C-CO_2CH_3); 3,75 (s, 3H, CO_2CH_3) und 4,2 ppm (m,HC-Br)
$^3J_{H_\alpha H_\beta}$ = 10,9 Hz (Doppelresonanz)
Lit.[91] : $^3J_{H_\alpha H_\beta}$ = 11 Hz

-IR(CCl_4): ν = 2950 (s), 2870 (m), 1455 (m), 1440 (m) (CH_3 und CH_2), 1750 (s) (C=O), 1265 (s) (C-O), 1205 (s) - 1165 (s) (H-CBr), 690 (w) cm^{-1} (C-Br)

GC-Analyse: (Säule DEGS 10 %, 2 m, 120°C):24 Min. isomerenreines 83

-MS: m/e = 222/220(M^+,0,2/0,2), 141(M^+-Br,24), 109 (M^+-$HOCH_3$, 26), 81 (M^+-CO, Cyclohexen, 100)

84-^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1,05 - 2,24 (m, 8H); 2,34 (m, H, H-CCO_2CH_3); 3,35 (s, 3H, OCH_3); 3,39 (m, H, H-C-OCH_3) und 3,71 ppm (s, 3H, CO_2CH_3)

$^3J_{H_\alpha H_\beta}$ = 10 Hz (Doppelresonanz)

-IR(CCl_4): ν = 2990 (m), 2970 (s), 2870 (s), 1465 (m) - 1440 (m) (CH_3 und CH_2), 2828 (m) (OCH_3), 1745 (s) (C=O), 1250 (s) - 1175 (s) (C-O)

-MS: m/e = 172 (M^+, 3), 157 (M^+-CH_3, 14), 140 (M^+-OH, 20), 125 (M^+-CH_3, 14), 97/98 (M^+-CO, 7/21), 81 (M^+-OH, Cyclohexen, 45), 71 (M^+, 100)

GC-Analyse: (Säule DEGS, 10 %, 2 m, 120°C): 9,2 Minuten isomerenreines 84

Synthese von Tetracarbonyl[η^2-cyclopenten]eisen(0) 62

25 ml (0,282 mol) Cyclopenten 61 und 10 ml n-Pentan (abs.) in einem 100 ml Schlenkgefäß wurden auf -80°C gekühlt und 3,75 ml (0,0282 mol) 16 zugegeben. Anschließend wurde die Lösung 2 h mit einer HPK 125 Lampe belichtet, wobei

sich die Lampe in einer wassergekühlten Pyrexapparatur befand. Danach wurden überschüssiges Cyclopenten und unumgesetzte 16, in eine mit N_2-gekühlte Falle bei -20 bis -15°C/10^{-3} Torr einkondensiert. Der Rückstand wurde mit 10 ml Pentan (-30°C) aufgenommen und über Al_2O_3 (neutral, Aktivitätsstufe 1) chromatografiert (gekühlte Säule 10x1 cm, -30°C). Die vereinigten Pentanphasen wurden bei -20 bis - 15°C/10^{-3} Torr abgezogen. Man erhielt 1,5 g (23 %) 62 in Form gelber Kristalle; Schmelzpunkt -12°C.

^{1}H-NMR($CDCl_3$,-50°C): δ = 1,4 - 2,8 (m, 6H) und 4,18 ppm (bd, 2H)

IR(Heptan, -15°C): ν = 2078,4, 2013,8, 1996, 1976 cm^{-1} (C≡O)

MS: m/e = 236 (M^+, 0,2), 208 (M^+-CO, 0,4), 180 (M^+-2CO, 0,4), 152 (M^+-3CO, 0,6), 122/124 (M^+-4CO, 2/1), 68 (M^+-Fe, Cyclopenten, 42), 67 (M^+-H, 100), 53 (M^+-CH_2, 22), 38 (M^+-CH_3, 32).

Thermische Synthese von Tetracarbonyl[η^2-cylopenten]eisen(0) 62

5 g (73 mmol) Cyclopenten 61 und 22,7 g (62,5 mmol) $Fe_2(CO)_9$ 13 wurden in 100 ml Pentan (abs.) 10 d bei 0°C gerührt und die Reaktion mit Hilfe der IR-Spektroskopie verfolgt.
Man beobachtete nicht die Bildung der Tetracarbonylkomplexe sondern lediglich Zerfallsprodukte $Fe(CO)_5$ 16 und freie Liganden 61.

a) Umsetzung von Tetracarbonyl[η^2-cyclopenten]eisen(0) 62 mit Br_2 in Methanol

14 ml CH_2Cl_2 und 60 ml Methanol wurden in einem Schlenkgefäß umgefüllt, auf -30°C gekühlt und 0,46 g (1,95 mmol) Komplex 62 zugegeben und gelöst.

Anschließend wurde die Lösung auf -80°C gekühlt und unter CO-Atmosphäre gehalten. 1,5 ml von 2,97 m Br_2-Lösung in CCl_4 (0,7 g Br_2, 4,3 mmol) wurde langsam zugetropft, wobei eine rote Farbänderung auftrat.
Man fuhr weiter fort wie bei der Umsetzung von cis-Cycloocten-Komplex 56.
Die gesamte Ausbeute betrug etwa 1,495 mmol ≙ 77 % bezogen auf Ausgangskomplex 62.

Die Trennung der Reaktionsprodukte wurde über neutralem Kieselgel 60 (70-230 mesh) durchgeführt (Säule 35x2 cm, 5°C) und als Laufmittel Pentan/Ether (97:3)verwendet,wobeisich die Produkte 85 (24 %), 86 (28 %) und 88a (32 %) nacheinander eluieren ließen.

85-^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1,97 - 3,0 (m, 6H) und 4,52 ppm (m, 2H)

86-^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1,53 - 3,0 (m, 6H, 3,32 (s, 3H, OCH_3), 3,93 (m, H, H-$COCH_3$) und 4,23 ppm (m, H, H-CBr)

88a-^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1,53 - 2,21 (m, 6H); 2,78 (m, H, HC-CO_2CH_3) 3,32 (s, 3H, OCH_3); 3,70 (s, 3H, CO_2CH_3); 4,3 ppm (m, H, $HCOH_3$)

trans: $J_{H_\alpha H_\beta}$ = 4.26 Hz (Doppelresonanz)

cis: $J_{H_\alpha H_\beta}$ = 5,80 Hz (Doppelresonanz)

-IR(CCl_4): ν = 2960 (s), 2940 (s), 2900 (m), 2880(m), 1465 (m) - 1438 (m) (CH_3 und CH_2-), 2828 (m) (OCH_3), 1740 (s) (C=O), 1215 (s)-1110 (s)cm^{-1} (C-O)

-MS: m/e = 143 (M^+-CH_3, 32), 127 (M^+-CH_3O, 8) 87 (M^+-C_3H_4, 100), 72 (M^+-CH_3, 99)

$C_8H_{14}O_3$:	ber.	gef.
	60,74 % C	58,5 % C
	8,92 % H	8,4 % H

GC-mäßige Analyse: (Säule DEGS, 10 %, 2m, 110°C): 7,2 Min. isomerenreines 88a

b) Umsetzung von Tetracarbonyl[π^2-cyclopenten]eisen(0) 62 mit Br_2 in Methanol

Die Umsetzung von 62 mit erhöhter Brommenge wurde unter gleichen Reaktionsbedingungen wie unter a) wiederholt.

Ansatz: 0,47 g (≈ 2 mmol) Komplex 62
60 ml CH_3OH/14 ml CH_2Cl_2
2,7 ml von 2,96 m Br_2-Lösung in CCl_4 (1,3 g Br_2, 8 mmol)

Durchführung und Aufarbeitung der Reaktion erfolgte wie unter a). Die gesamte Ausbeute betrug etwa 1,4 g (70 %) bezogen auf Komplex 62.

Produktverteilung: trans-1,2-Dibromcyclopentan 85 (15 %), trans-1-Brom-2-methoxycyclopentan 86 (17 %), 2-Methoxycyclopentancarbonsäuremethylester 88a (32 %). Weiterhin wurde eine neue Verbindung isoliert, die als trans-2-Bromcyclopentancarbonsäuremethylester 87 (7 %) identifiziert wurde.

87-^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1,4 - 2,3 (m, 6H); 2,05 (m, H, HC-CO_2CH_3); 3,68 (s, 3H, CO_2CH_3) und 4,5 ppm (m, H, HCBr)
$^3J_{H_\alpha H_\beta}$ = 1,7 Hz (Doppelresonanz)

Synthese von cis/trans-2-Methoxycyclopentancarbonsäuremethylester 88a und 88b

a) Synthese von β-Oxocyclopentancarbonsäureethylester 90[93]

In einem 500 ml Dreihalskolben wurden 17,4 g (0,4 mol) NaH vorgelegt und mit 2x100 ml Pentan (abs.) vom Öl befreit. Anschließend wurde NaH mit 60 ml Ether (abs.) beschichtet und 47 g (0,4 mol) Diethylcarbonat zugegeben.Danach wurde die Reaktionsmischung mit einem KPG-Rührer gerührt, unter Rückfluß gehalten und gleichzeitg 16 g (0,2 mol) Cyclopentanon 89 in 60 ml Ether in 4 h zugetropft. Nach Zugabe von Cyclopentanon 89 wurde noch 2 h unter Rückfluß gehalten und 15 h bei RT stehengelassen. Zu der viskosen Lösung wurden 40 ml Eisessig in 80 g Eis langsam zugegeben. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und mit 2x100 ml Pentan extrahiert. Nach Vereinigen der organischen Phasen und Extraktion wurde mit 3x50 ml Salzwasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurden 8 g (27 %) Produkt bei 55-80°C/10^{-3} Torr überdestilliert.

b) Synthese von cis- und trans-β-Hydroxycyclopentancarbonsäuremethylester 91a und 91b[96]

8 g (51,2 mmol) β-Ketoester 90 und 50 ml Methanol (abs.) wurden in einem 250 ml Dreihalskolben umgesetzt, wobei die Lösung gut mit einem KPG-Rührer und mit Eis gekühlt wurde. Eine Suspension von 2,8 g (51,2 mmol) KBH_4 in 75 ml Methanol langsam zugetropft und bis zum vollständigen Umsatz des β-Ketoesters[+)] 90 (etwa 5 h) bei RT gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit H_2SO_4 (1 : 1) neutralisiert,

[+)] Enol-Test: Man nimmt 2-3 Tropfen von der Lösung und gibt 2-3 Tropfen von 2 %iger $FeCl_3$-Lösung (Wasser) hinzu. Wenn die Farbe der Lösung nac grün schlägt, dann ist Keton nicht vollständig hydriert.

das ausgefallene Salz abfiltriert und das Filtrat eingeengt. Der Rückstand wurde mit 3x100 ml Ether extrahiert und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels betrug die Ausbeute an 91a und 91b (5,9 g ≙ 71 %).

c) Synthese von cis- und trans-ß-Hydroxycyclopentancarbonsäure 92a und 92b[93]

3,15 g (21,9 mmol) 91a und 91b in 20 ml Methanol wurde mit 3,7 ml 50 % KOH-Lösung bei RT versetzt, nach Homogenität der Lösung mit 25 % H_2SO_4 unter Eiskühlung neutralisiert und mit $(NH_4)_2\ SO_4$-Lösung gesättigt. Die Salze wurden abfiltriert und mit 2x50 ml Ether gewaschen. Anschließend wurde die Lösung mit 3x50 ml Ether extrahiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man 2,4 g ≙ 84 % ölige Substanzen 92a und 92b. Ölige cis/trans-Säure wurde aus Ether bei -30°C dreimal umkristallisiert, so daß die trans-ß-Hydroxycyclopentancarbonsäure 92a auf 95 % angereichert wurde. Danach wurde mit etherischem Diazomethan in das trans-2-Hydroxycyclopentancarbonsäuremethylester 91a übergeführt.

d) Synthese cis- und trans-2-Methoxycyclopentancarbonsäuremethylester 88a und 88b[94]

0,42 g (3 mmol) cis/trans-2-Hydroxycyclopentancarbonsäuremethylester 91a,b in einem 25 ml Zweihalskolben wurden auf 0°C gekühlt und 1,8 g (12,7 mmol) CH_3J in 3 g DMF zugetropft. Anschließend wurde 0,93 g Ag_2O portionsweise zugegeben und 1 h bei 0°C und 16 h bei RT gerührt. Danach wurde das gebildete AgJ mit einer Fritte abfiltriert, gewaschen und mit 50 ml H_2O versetzt. Anschließend wurde mit 3x50 ml Ether extrahiert und die vereinigten Etherphasen über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der aus dem Rückstand mit präparativer GC (Säule DEGS 10 %,

2m, 85°C) trans-88a (12,9 Min.) und cis-88b (14,9 Min.) Isomer und unumgesetzte Ausgangsverbindung voneinander getrennt. Die Ausbeute betrug für 88a und 88b (0,37 g ≙ 82 %).

88b-^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1,4 - 2,4 (m, 6H); 2,84 (m, H, H-CCO_2CH_3); 3,28 (s, 3H, OCH_3); 3,70 (s, 3H, CO_2CH_3) und 3,95 ppm (m, H, H-$COCH_3$)
$^3J_{H\,H_\beta}$ = 5,8 Hz (Doppelresonanz)

-IR(CCl_4,cis): ν = 2980 (s) - 2880 (s), 1465 (m), 1450 (m) (CH_3 und CH_2), 2825 (m) (OCH_3), 1735 (s) (C=O), 1210 (s), 1180 (s), 1100 (s) (C-O)

-MS: m/e = 157/158 (M^+, 25/2), 143 (M^+-CH_3, 2), 127 (M^+-CH_3O, 13), 101 (M^+-C_2H_2, 67), 73 (M^+-C_2H_2, 100)

$C_8H_{14}O_3$:	ber.	gef.
	60,74 % C	62,1 % C
	8,92 % H	9,1 % H

Spektroskopische Daten von trans-Isomer 88a findet man bei der Beschreibung der Umsetzung von Cyclopentankomplex 62.

e) Synthese von trans-2-Methoxycyclopentancarbonsäuremethylester 88a

Die analoge Umsetzung von 92a mit CH_3J/Ag_2O führte zur Bildung von reinem 88a (0,19 g ≙ 80 %). Die Reaktionsbedingungen und die Aufarbeitung der Probe sind wie unter d) gleich geblieben.

Synthese von Cyclobuten 158

a) Bromierung von cis, cis-1,5-Cyclooctadien 157[141]

In einem 2l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Rückflußkühler wurden 94 g (0,87 mol) cis,cis-Cycloocta-1,5-dien 157, 154 g (0,87 mol) N-Bromsuccinimid, 4 g α,α'-Diazobutyronitril (AIBN) und 500 ml CCl_4 (abs.) 3 h unter Rückfluß gehalten. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde das Succinimid abfiltriert und der Niederschlag 2x100 ml CCl_4 gewaschen.
Das Filtrat wäscht man mit 2x300 ml warmer Sodalösung und 2x300 ml H_2O. Die organische Lösung wurde über $MgSO_4$ getrocknet und nach Abziehen des Lösungsmittels das Produkt bei 105°-110°C/17 Torr überdestilliert, wobei man 85 g ≙ 52 % der Theorie (Lit.[141] 88 %) 5-Bromcycloocta-1,3-dien 159 und 5-Bromcycloocta-1,4-dien 160 erhielt.

b) Synthese von 1,3,5-Cyclooctatrien 161[141]

Zu der gerührten, mit Argon gesättigten Lösung von 85 g (0,45 mol) 5-Bromcycloocta-1,3-dien 159 und 5-Brom-Cycloocta-1,4-dien 160 in 450 ml THF (abs.) wurden bei 0°C 76 g (0,62 mol) t-K^+OBu^- in kleinen Portionen zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach fügte man 300 ml hinzu und extrahiert mit 3x200 ml Ether. Die organische Phase wurde so lange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser neutral reagiert,und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde das Produkt bei 46°C/19 Torr überdestilliert, wobei man 30 g = 62 % der Theorie (Lit.[141] 71 %) 1,3,5-Cyclooctatrien erhielt.

^{1}H-NMR(60 MHz, $CDCl_3$/TMS): δ = 2,40 (bs, 4H), 5,60-5,80 ppm (m, 6H)

c) Synthese von Tricyclo[4,2,2,$0^{2,5}$]deca-7,9-dien-7,8-dicarbonsäure-dimethylester 162[142]

Zu der gekühlten und mit Argon gesättigten Lösung von 30 g (0,28 mol) Cycloocta-1,3,5-trien 161 in 670 ml Benzol (abs.) wurden 67,5 g (0,48 mol) Acetylendicarbonsäuredimethylester zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 66 h bei 60°C gerührt.

Nach Abziehen des Benzols wurde die Lösung 8 h bei 60°C/0,1 Torr gehalten, um unumgesetzten Acetylendicarbonsäuredimethylester zu entfernen. Anschließend wurde der Tricyclus 162 bei 120°C/0,05 Torr überdestilliert, wobei 55,7 g ≙ 79,3 % (Lit[142] 77%) Tricyclus 162 isoliert wurde.

^{1}H-NMR (60 MHz; $CDCl_3$, rel. TMS): δ = 1,0 - 1,35 (m, 2H, Vierringprotonen); 1,7 - 2,05 (m, 2H, Vierringprotonen); 2,1 - 2,5 (m, 2H, tert. H des Vierringes); 3,65 (s, 6H, $2CO_2CH_3$); 3,8 - 4,05 (m, 2H, Brückenkopfprotonen), 6,45 ppm (t, Olefin, J = 4 Hz)

d) Synthese von Cyclobuten 158[142]

Die Spaltung des Tricyclus 162 findet in einem 50 ml Zweihalskolben mit Gaseinleitungsrohr, das ca. 1 cm über dem Flüssigkeitsspiegel endet und über ein Trockenrohr mit einer Argonbombe angeschlossen ist. Vom Kolben führt man ein ca. 20 cm langes Rohr zu einer N_2- gekühlten Falle, an der sich eine weitere mit CO_2-gekühlte Flasche angeschlossen ist.

Diese Falle ist über ein Trockenrohr, einem Manometer und einer Woulffsche-Flasche mit Reduzierventil an eine Wasserstrahlvakuumpumple angeschlossen. Man spült die Anlage mit Argon, stellt einen Druck von

100 Torr ein und erhitzt den Kolben bei 170 - 180°C mit einem Graphitbad. Nach 30 Min. endet die Gasentwicklung, wobei man 0,91 g = 96 % der Theorie Cyclobuten 158 erhielt. Die Darstellung von Cyclobuten 158 wurde häufiger wiederholt.

^{1}H-NMR-Spektrum (60 MHz, - 20°C, $CDCl_3$, rel.TMS)

δ = 2,54 (s, 4H), 6,0 ppm (s, 2H, Olefin)

Synthese Tetracarbonyl[η^2-cyclobuten]eisen(0) 163

1 g (0,02 mol) Cyclobuten 158 und 100 ml Pentan (abs.) wurden bei -30°C in einer Druckflasche gemischt und 7,3 g (0,02 mol) 13 zugegeben. Anschließend wurde die Druckflasche verschlossen und bei RT 2d gerührt. Danach wurde die Lösung auf -30°C gekühlt und von unumgesetzten 13 durch die Filtration befreit, das Lösungsmittel und $Fe(CO)_5$ 16 in eine mit N_2-gekühlte Falle einkondensiert. Spektroskopische Untersuchung des Rückstandes zeigt keinen Hinweis auf einen Tetracarbonylkomplex 163.

Wiederholung des Experiments, wobei man den Anteil 13 von 0,02 mol auf 0,027 mol erhöhte, brachte keinen Erfolg.

Umsetzung von α-Methystyrol 164 mit $Fe_2(CO)_9$ 13 in Pentan

10 g (84,6 mmol) α-Methylstyrol 164 und 28 g (76,9 mmol) wurden in 150 ml n-Pentan (abs.) 53 h bei RT unter Lichtausschluß gerührt. Anschließend wurde die Lösung von unumgesetzten 13 befreit und das Lösungsmittel und 16 in eine mit N_2-gekühlte Falle einkondensiert. Der Rückstand bestand aus nur 164 und 16.

Umsetzung von 1,1-Diphenylethylen 165 mit $Fe_2(CO)_9$ 13 in Pentan

10 g (55,6 mmol) 1,1-Diphenylethylen 165 und 20,2 g (55,4 mmol) 13 wurden in 150 ml n-Pentan (abs.) 7d bei RT unter Lichtausschluß gerührt. Anschließend wurde die Lösung durch Filtration von unumgesetzten 13 befreit und das Lösungsmittel 16 in eine mit N_2-gekühlte Falle einkondensiert. Das IR-Spektrum des Rückstandes zeigte nur 165.

Photochemische Umsetzung von 1,1-Diphenylethylen 165 mit $Fe(CO)_5$ 16

1,1 Diphenylethylen 165 und mit verschiedenen Molverhältnissen von 16 wurden wie bei der Synthese von Cyclopententetracarbonyleisenkomplex 62 bis 20 h belichtet, zwischen beiden Reaktanten fand keine Reaktion statt.

Umsetzung von 2-Norbornen 16b mit $Fe_2(CO)_9$ 13 in Benzol

Ansatz:
10 g (0,106 mol) 2 Norbornen
38 g (0,106 mol) $Fe_2(CO)_9$ 13 Reaktionsdauer: 50 h
100 ml Benzol (abs.)

Die Reaktion wurde hier nach den allgemein entwickelten Methoden durchgeführt und aufgearbeitet. Das IR-Spektrum zeigte kein Anzeichen von der Bildung des Tetracarbonylkomplexes.[75]

Umsetzung von Dibenzobarrelen 167 mit $Fe_2(CO)_9$ 13

2 g (9,8 mmol) 167 und 100 ml Pentan (abs.) bzw. 50 ml Benzol wurden 50 h bei RT unter Lichtausschluß gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte

wie bei der Umsetzung von α-Methylstyrol 164. Das IR-Spektrum zeigte die Bildung Tetracarbonylkomplex von Barrelen(spur). Photochemische Umsetzung von Dibenzobarrelen 167 und $Fe(CO)_5$ 16 führte auch nicht zu größerer Ausbeute.

Synthese von cis-1,2-Dichlorethylen 129[124]

500 g (5,2 mol) trans-1,2-Dichlorethylen 130 wurden mit einigen Tropfen Br_2 versetzt und 2 h unter Rühren mit einer (Ultra-Lux)-Lampe ausgesetzt. Die Bestrahlung wurde einige Male unterbrochen, um eine Oberhitzung der Lösung zu vermeiden. Die anfänglich braune Färbung war nach 20 Min. verschwunden. Anschließend wurde die Lösung mit wässriger 2x100 ml $Na_2S_2O_3$-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet. Die gaschromatographische Untersuchung zeigte Bildung von cis-129 (70 %) und trans-130 (30 %) Isomere. Danach wurde das Gemisch über eine 1 m Spaltrohrkolonne bei 1 atm. fraktioniert.
GC: (Säule OV 17, 15 %, 2 m): 7,5 Min. cis (98 %).

Synthese von 1,2-Dibrom-1,2-dichlorethan 127 und 128[123]

a) 150 ml (1,95 mol) trans-1,2-Dichlorethylen 130 wurden auf -15°C gekühlt und 312 g (1,95 mol) Brom zugegeben. Anschließend wurde die Lösung bei -15°C 4d gerührt. Unumgesetzte Brom und trans-1,2-Dichlorethylen 130 wurden bei Wasserstrahlvakuum abgezogen und das Produkt bei 88-82°C/15 Torr überdestilliert. Die Ausbeute betrug 430 g (80 %) für 127 und 128 (2:1).

^{1}H-NMR(CCl_4): δ = 5,98 ppm (s, 2H, Meso-Isomer), 6,04 ppm (s, 2H, dl-Isomer).

b) 100 ml (1,3 mol) cis-1,2-Dichlorethylen 129 (98 %) wurde auf -5°C gekühlt und 208 g (1,3 mol) Brom zugegeben. Danach wurde die Lösung bei -5°C 3d gerührt. Nach Abziehen von unumgesetztem Br_2 und 129 erhielt man 257 g ≙ 77,1 % ein Gemisch aus 127/128 (1:2).

Die Trennung von meso-1,2-Dibrom-1,2-dichlorethan 127 aus meso-127/dl-128(2:1)

Versuche mit GC und chromatographischen Methoden führten nicht zum Erfolg. Dagegen konnte von meso-127 durch Tieftemperatur-Kristallisation eine 98 %ige-Anreicherung erreicht werden. 80 g (0,43 mol) meso-127/dl-128 (2:1) wurden in 800 ml und Pentan (abs.) gelöst, langsam bis auf -80°C gekühlt und etwa 12 h bei -80°C gehalten. Anschließend wurde das Lösungsmittel bei -80°C mit einem Glasrohr übergedrückt. Die Anreicherung vom Rückstand wurde ^{1}H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Der Rückstand (Kristalle) wurde mit n-Pentan (abs.) aufgenommen und bei -80°C noch einmal umkristallisiert, bis eine Anreicherung des meso-Isomers 127 von 95 - 98 % erreicht wurde.

Die Trennung von dl-1,2-Dibrom-1,2-dichlorethan aus meso-127/dl-128 (1:2)

Die Anreicherung von dl-Isomer 128 gelang uns weder mit Hilfe von Tieftemperatur-Umkristallisation aus n-Pentan (abs.), noch mit Hilfe chromatographischen Methoden.

Entbromierung von meso-1,2-Dibrom-1,2-dichlorethan 127(98 %)[116]

1 g (3,9 mmol) meso-1,2-Dibrom-1,2-dichlorethan 127 wurde in 7 ml THF bzw. DMF gelöst und mit equimolaren Zn (Staub) oder $Fe_2(CO)_9$ 13 zugegeben. Der Reaktionsverlauf wurde verfolgt, indem kleine Proben aus dem Reaktions-

gemisch gezogen, diese über eine mit Kieselgel gefüllte Pasteurpipette abfiltriert und auf ihre Produktverteilung GC-mäßig oder ^{1}H-NMR-spektroskopisch untersucht wurden (s. Tab. 19).

Nach beendeter Reaktion wird die Produktmischung säulenchromatographisch aufgearbeitet.

132-^{1}H-NMR(CCl_4): δ = 6,6 ppm

-MS: m/e = 174/176/178 (M^+, 50/80/15), 97/95 (M^+-Br, 65/100),60 (M^+-Cl, 44), 25 (M^+-Cl, C_2H , 18)

131-^{1}H-NMR(CCl_4): δ = 6,55 (, H-CCl); 6,73 ppm (d, H-CBr)

$^3J_{H^1H^2}$ = 5,5 Hz

-MS: m/e = 140/142/144 (M^+ 36/46/11), 61/63 (M^+-Br, 35/100),26 (M^+-Cl, C_2H_2, 30)

Entbromierung von dl/meso-1,2-Dibrom-1,2-dichlorethan 108/127 (71:29)[116]

Die Durchführung und die Aufarbeitung der Enthalogenierungsreaktion erfolgt wie beim meso-Isomer 127 (98 %). Auch hier sind die Ergebnisse in Tabelle 20 zusammengefaßt.

Tabelle 19: Entbromierung von meso-127 mit verschiedenen Reduktionsmitteln

meso-Isomer 127	Lösungsmittel 7 ml	Metall äquim.	Zeit h	129 %	130 %	131 %	132 %	Unbekannte Verb. %
1g(3,9 mmol)	THF	Zn	1	48,4	51,6	-	-	-
			2	47	53			
			3	46	54			
1g(3,9 mmol)	DMF+)	Zn	2	47	35	14	-	1,1
			9	49	35	13	-	1,7
			53	50	35	13	-	1,4
1g(3,9 mmol)	THF	Mg	1	56	44	-	-	-
1g(3,9 mmol)	DMF+)	Mg	53	14,9	14,3	-	47,5	23,3
1g(3,9 mmol)	THF	$Fe_2(CO)_9$	2	51	49	-	-	-
1g(3,9 mmol)	DMF	$Fe_2(CO)_9$	2	32	64	-	-	2
			23	21,6	74	-	-	3,9
			7d	20	80	-	-	-
1g(3,9 mmol)	CH_2Cl_2	$Fe_2(CO)_9$	4	65	34,7	-	-	-
"	CH_2Cl_2	$Fe_2(CO)_9$	23	63	37	-	-	-

+) Die einzelnen Produkte der Ansätze wurden gaschromatographisch GC(Säule OV 17, 15 %, 2m, 35°C) getrennt. Es treten zwei unerwartete Verbindungen auf, die als 1-Brom-1,2-dichlorethylen 132 und cis-1-Brom-2-Chlorethylen 131 identifiziert werden können.

Tabelle 20: Entbromierung von dl-128/meso-127 (71:29) mit Zn und $Fe_2(CO)_9$ 13

dl/meso-Isomer (71:29)	Lösungsmittel 14 ml	Metall äquim.	Zeit h	129 +) %	130 %
2g(7,25 mmol)	THF	Zn	1	77	23
			6	76	24
			24	79	20
2g(7,25 mmol)	THF	$Fe_2(CO)_9$	1	72	28
			5	76,3	23,7
			47	74	26
2g(7,25 mmol)	CH_2Cl_2	$Fe_2(CO)_9$	3	70,6	29,4
			7	75,1	24,8
			25	73,5	26,4
2g(7,25 mmol	DMF	$Fe_2(CO)_9$	26	76,3	23,6

+) 0,214 ml (2,78 mmol) trans-1,2-Dichlorethylen 130 bzw. 0,21 ml (2,78 mmol) cis-1,2-Dichlorethylen 129 wurden mit äquimolarem 0,37 ml (2,78 mmol) $Fe(CO)_5$ versetzt, 5 ml THF wurden jeweils zugegeben. Anschließend wurde die Lösung bei RT stehengelassen und nach bestimmten Zeitabständen eine Probe entnommen und analysiert. Man beobachtete unter diesen Bedingungen keine cis → trans-Isomerisierung

Synthese von Tetracarbonyl[η^2-cis bzw.trans-1,2-dichlorethylen]eisen(0) 5 und 134[12,131]

100 g (1,04 mol) cis-1,2-Dichlorethylen 129 bzw. trans-1,2-Dichlorethylen 130 wurden mit 25 g (68,7 mmol) 13 bei RT 2d unter Lichtausschluß gerührt. Anschließend wurde die Lösung von eventuell unumgesetzten 13 befreit und das überschüssige Dichlorethylen und 16 in eine mit N_2-gekühlte Falle einkondensiert. Der Rückstand wurde zweimal aus Pentan bei -80°C umkristallisiert. Die Ausbeute betrug in beiden Fällen etwa 95 % für 5 bzw. 134 bezogen auf 13.

^{1}H-NMR- und IR-Daten wurden mit Literaturdaten[12,131] verglichen.

Umsetzung von Tetracarbonyl[η^2-cis-1,2-dichlorethylen]eisen(0) 5 mit Br_2 bzw. J_2 in CH_2Cl_2 oder THF[12]

100 - 200 mg cis-Dichlorethylenkomplex 5 wurde in 6ml THF bzw. CH_2Cl_2 gelöst und auf -80°C gekühlt. Anschließend wurde Br_2-Lösung (CCl_4) oder J_2(fest) zugegeben und 10 Min. bei -80°C gerührt und in 0,5 h auf RT erwärmt (hellrot → dunkelrot). Danach wurden die Zersetzungsprodukte in einer Kurzwegdestillationsapparatur überkondensiert, ^{1}H-NMR und GC-mäßig untersucht und die Ergebnisse in Tabelle 21 zusammengefaßt.

Oxidativer Abbau von Tetracarbonyl[η^2-trans-1,2-dichlorethylen]eisen(0) 134

200 mg trans-Komplex 134 wurde in (4 ml Aceton u. 2 ml H_2O + 5 ml Heptan) gelöst und $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$-Lösung mit Ether extrahiert und über $MgSO_4$ getrocknet. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigte nur die Bildung trans-1,2-Dichlorethylen 130.

Tabelle 21: Bildung der Eliminierungsprodukte des Komplexes 5

5 mmol	3,7 mmol Br_2-Lösung	J_2 (fest)	Lösungsmittel ml	129 %	130 %
0,42	0,092gBr_2(0,58mmol)	-	5 CH_2Cl_2	100	-
0,49	0,078gBr_2(0,49mmol)	-	3 CH_2Cl_2	100	-
0,4	0,072gBr_2(0,45mmol)	-	5 THF	81,5	18,4
0,43	0,075gBr_2(0,47mmol)	-	4 THF	86,7	13,5
0,38	-	J_2(Überschuß)	5 THF	100	-

Umsetzung von Tetracarbonyl[η^2-trans-1,2-dichlorethylen]eisen(0) 134 mit Br_2-Lösung bzw. J_2(fest) in CH_2Cl_2 oder THF

Gleiche Arbeitsbedingungen wurden auch hier wie bei der Umsetzung von cis-Dichlorethylentetracarbonyleisenkomplex 5 beibehalten und die einzelnen Ergebnisse unten in Tabelle 22 zusammengefaßt.

Tabelle 22: Bildung der Eliminierungsprodukte von Komplex 134

134 mmol	3,7 m Br_2-Lösung	J_2(fest) mmol	Lösungsmittel ml	129 %	130 %	131[a] %
0,85	0,18gBr_2(1,13 mmol)	-	5 CH_2Cl_2	65	17,9	16,8
0,93	0,12gBr_2(0,74mmol)	-	4 CH_2Cl_2	8,1	38,3	54,1
1,1	0,12gBr_2(0,75mmol)	-	5 CH_2Cl_2	26,5	43,5	30
0,78	0,09gBr_2(0,56mmol)	-	5 THF	52	48	-
0,56	-	0,56	3,5 THF	-	100	-
0,68	-	0,68	3,5 THF	-	100	-
0,49	-	1,97	3,5 THF	7	93	-
0,68	-	0,68	3,5 CH_2Cl_2	-	100	-
0,56	-	0,56	3,5 CH_2Cl_2	-	100	-

a) Spektroskopische Daten sind bei der Enthalogenierungsreaktion von meso-127 bzw. dl-128 beschrieben.

8. Literaturverzeichnis

1. E. Weis, K. Stark, J.E. Lancaster, und H.D. Murdoch, Helv. Chim. Acta, 46, 288,(1963)
2. Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, Eisenorganische Verbindungen B4, Springer Verlag, Berlin 1978
3. a)A.N. Nesmeyanow, L.V. Rybin, N.T. Gubenko, M.T. Rybinskaya und P.V. Petroskii, J. Organomet. Chem., 71, 271, (1974)
   b)ibid 149, 177, (1978) und dort zit. Lit.
4. B.W. Roberts, M. Ross und J. Wong, J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1980), 428
5. B.W. Roberts und M.R. Baar, J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1979), 1129
6. B.W. Roberts und J. Wong, J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1977),20
7. J.P. Collman, R.G. Finke, J.N. Cawse und J.I. Brauman, J. Am. Chem. Soc., 99, 2515, (1977)
8. J.P. Collman Acc. Chem. Res., 8, 342, (1975)
9. T. Mitsudo, Y. Watanabe, M. Yamashita und Y. Takegami, Chem. Lett., (1974), 1385
10. J.P. Collman, S.R. Winter und R.G. Komoto, J. Am. Chem. Soc., 95, 249, (1973)
11. E.K.G. Schmidt, Habilitationsarbeit, Bochum 1976
12. E.K.G. Schmidt J. Organomet. Chem., 204, 393 (1981)
13. E.K.G. Schmidt und W. Wiese, Tetrahedron Lett., 21, 4425, (1980)

14. E.K.G. Schmidt, W. Wiese und M. Doğan,
unveröffentlichte Ergebnisse

15.a) B. Giese und J. Meixner,
Chem. Ber., 114, 2138, (1981)

b) B. Giese und J. Meixner,
Angew. Chem., 89, 178, (1977)

c) J. March, Advanced Org. Chem. 2nd. Ed.,
1977, S. 252, McGraw-Hill Book Company, New York

16.a) C. Mechelynck-David und P.J.C. Frerens, Tetrahedron Lett., 6,
233, (1959)

b) C. Garner und W.P. Langsdorf, J. Am. Chem. Soc.,
73, 2812, (1951)

17.a) Y. Okamato und H.C. Brown,
J. Am. Chem. Soc., 79, 1913, (1957)

b) ibid, 79, 1909, (1957)

18.a) P.L. Bock, D.J. Boschetto, J.R. Ramusse, J.P. Demers
und G.M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc., 96, 2814, (1974)

b) G.M. Whitesides und D.J. Boschetto,
J. Am. Chem. Soc., 93, 1529, (1971)

19. D.A. Slack und M.C. Baird,
J. Am. Chem. Soc., 98, 5539, (1976)

20.a) J.K. Stille und R. Divakaruni,
J. Am. Chem. Soc., 100, 1303, (1978)

b) ibid, 100, 6544, (1978)

21. J.K.Stille und L.F. Hines,
J. Am. Chem. Soc., 94, 485, (1972)

22. J.E. Bäckvall, B. Åkermark und S.O. Ljunggren,
J. Am. Chem. Soc. 101, 2411, (1979) und dort zit. Literatur

23. D.E. James und J.K. Stille
J. Am. Chem. Soc., 98, 1810 ,(1976)

24. G. Cometti und G.P. Chinsoli,
J. Organomet. Chem., 236, C_{31}-C_{32}, (1982)

25. R.F. Heck, J. Am. Chem. Soc., 94, 2712, (1972)

26. E.A. Koerner von Gustorf, M.C. Henry und C. Dipietro,
Z. Naturforschung B, 42, (1966)

27. E.K.G. Schmidt und M. Doğan,
J. Organomet. Chem., 234, 73-83, (1982)

28. M. Bigorgne,
J. Organomet. Chem., 127, 55, (1977)

29. C. Kruger, B.L. Barnett und D. Bauer in
E.A. Koerner von Gustorf, F.W. Grevels und I. Fisher
The Organic Chem. of Iron Vol. I, S. 1 und dort zitierte Literatur,
Acad. Press, New York, 1978

30. A.R. Luxmoore und M.R. Truter,
Proc. (1966), 466

31. D.B. Powell und N. Sheppard,
J. Chem. Soc., (1960), 2519

32. C.K. Hamer, I.R.Peat und W.R. Reynol,
Can. J. Chem., 51, 897, (1973)

33. G.F. Wright, J. Am. Chem. Soc., 57, 1993,(1935)

34.a) R. Baker, T.S. Abram, C.M. Exon und V.B. Rao,
J. Chem. Soc. Perkin I, (1982), 285

b) R. Baker, C.M. Exon, V.B. Rao und R.W. Turner,
J. Chem. Soc. Perkin I, (1982), 295

c) R. Baker, T.S. Abram, C.M. Exon und R.W. Turner,
J. Chem. Soc. Perkin I, (1982), 301

35. Fieser
Reagents for Organic Synthesis Vol. 1, S. 967,
A. Wiley Interscience Publ., John Wiley & Sons, New York

36. Holleman-Wiberg
Lehrbuch der anorganischen Chemie, Auflage 71-80,
S. 187-207, Verlag de Gruyter, Berlin 1971

37. O. Albert
Z. Phys. Chem. 182, 421, (1928)

38. C. Cardaci, J. Am. Chem. Soc., 97, 1412, (1975)

39. R.H. Magnuson, R. Meirowitz, S. Zulu und W.P. Giering,
J. Am. Chem. Soc., 104, 5790, (1982)

40.a) K.M. Nickolas und M. Rosenblum,
J. Am. Chem. Soc., 95, 4449, (1973)

b) P.K. Wong, M. Madhavarao, D.F. Marten und M. Rosenblum,
J. Am. Chem. Soc., 99, 2823, (1977)

41. P. Lennon, A.M. Rosan und M. Rosenblum,
J. Am. Chem. Soc., 99, 8426, (1977)

42.a) A.B. Dempster, D.B. Powell und N. Sheppard,
J. Chem. Soc. A, (1970), 1129

b) M. Tasi, V. Galamb und G. Palays,
J. Organomet. Chem., 238, C_{31-33}, (1982)

43. S.N. Anderson, C.W. Fong und M.D. Johnson,
J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1973), 163

44. W. Roger, J.A. Page und M.C. Baird,
J. Organomet. Chem., 156, C_{37}, (1978)

45. J.P. Collman, R.G. Finke, J.N. Cawse und J.I. Brauman,
J. Am. Chem. Soc., 100, 2515, (1978)

46. N. Grice, S.C. Kao und R. Pettit,
J. Am. Chem. Soc., 101, 1627,(1979)

47. H. Brunner und E. Schmidt,
J. Organomet. Chem. 50, 219,(1973)

48. T. Bodnar, E. Coman, K. Menard und A. Cutler,
Inorg. Chem., 21, 1275,(1982)

49. R.B. King, M. Bisnette und M. Fronzaglie,
J. Organomet. Chem., 5, 341, (1966)

50. L. Busetto und R. Angeli,
Inorg. Chim. Acta, 2, 291,(1968)

51. T.H. Whitesides und J. Shelly,
J. Organomet. Chem., 92, 215, (1975)

52. R. Angeli, J. Acc. Chem. Res., 5, 335, (1972)

53. H.C. Clark, K.R. Dixon und W.J. Jakobs,
J. Am. Chem. Soc., 91, 1346, (1969)

54. T. Kruck und W. Noack,
Chem. Ber., 97, 1693, (1964)

55. F. Calderazzo,Angew. Chem., 89, 305, (1977)

56. C.F. Shiba und W.H. Waddel, J. Organomet. Chem., 241, 119,(1983)

57. C.R. Jablonski und Yu-pin Wang, Inorg. Chem., 21,4037,(1982)

58.a) P.Lennon, W. Priester, A. Rosan, M. Madhavorao und M. Rosenblum,
J. Organomet. Chem., 139, C_{29}, (1977)

b) ibid 139, C_{25}, (1977)

59. J.P. Williams und A. Wojcicki,
Inorg. Chem., 16, 3116,(1977)

60. H. Brunner und H. Vogt,
Angew. Chem., 93, 409, (1981)

61. R. Aumann und H. Wörmann,
Chem. Berichte, 112, 1233, (1977)

62.a) M. Pankowski, M. Bigorgne,
J. Organam. Chem., 30, 227, (1971)

b) M. Pankowski, E. Samuel und M. Bigorgne,
J. Organom. Chem., 97, 105, (1975)

63. C.R. Jablonski, Inorg. Chem., 20, 3940, (1981)

64. J.F. Bunnet, Angew. Chem., 74, 731, (1962)

65. J. Sicher, F. Sipos und J. Jonas,
Coll. Czech. Chem. Comm., 26, 262, (1961)
und dort zitierte Literatur

66. S. Brewis, J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1965), 489

67. P.v. R. Schleyer, J.E. Williams und K.R. Blanchard
J. Am. Chem. Soc. 92, 2377,(1970)

68. M. von Büren und H.J. Hansen
Helv. Chim. Acta, 60, 2717, (1977)

69. M. von Büren, M. Cosandey, H.J. Hansen,
Helv. Chim. Acta, 63, 892,(1980)

70. P.M. Burkinskow, D.T. Dixon und J.A.S. Howell,
J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1980), 999

71. Wentrup, Reaktive Zwischenstufe, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1979
Band 1, S. 207

72. N.L. Allinger und J.T. Sprague,
J. Am. Chem. Soc., 94, 5734, (1972)

73. A.C. Cope, R.A. Pike und C.F. Spencer,
J. Am. Chem. Soc., 75, 3212, (1953)

74. B.J. Bulkin und J.A. Lynch,
Inorg. Chem., 7, 2654, (1968)

75.a) E. Weisberger, Acc. Chem. Res., 9, 209, (1976)

b) R. Pettit, J. Am. Chem. Soc., 81, 1266,(1959)

76. N.L. Allinger, J. Am. Chem. Soc., 99, 8127,(1977)

77. J.G. Traynham und M.F. Sehnert,
J. Am. Chem. Soc., 78, 4024,(1956)

78. S. Winstein und H.J. Lucas,
J. Am. Chem. Soc., 60, 836, (1938)

79.a) H. Günter, H-NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag,
Stutgart 1973

b) M. Hesse, H. Meier und B. Zech, Spektroskopische Methoden
in der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1979

80.a) G. Haufe und M. Mühlstadt,
Mon. für Chem., 108, 803, (1977)

b) P. Fresnet und J. E. Dubios, Tetrahedron Lett. 23, 2137, (1979)

81.a) P.W. Henniger, E. Wapenaar und E. Havinga,
Recueil, 81, 1053,(1962)

b) E.V. Dehmlow und M. Lissel,
Lieb. Ann. Chem. 1, 1 - 13, (1980)

82. J. Berger und C. Thiemann, J. Pract. Chem. 322, 809,(1980)

83.a) C. Altona, H.R. Buys und E. Havinga, Recueil, 85, 983,(1966)

b) H.R. Buys, C. Altona und E. Havinga, Recueil, 85, 1005,(1966)

84. G. Emmer und E. Zbiral, Tetrahedron, 33, 1415, (1977)

85. A.C. Cope und G.L. Woo, J. Am. Chem. Soc., 85, 3601, (1963)

86. J. Palau, J. Pascual und J.M. Rafold, Bull. Soc. Chim. Fance,
(1964), 269

87.a) J.D. Dunitz und H.B. Burgi,Helv. Chim. Acta, 51, 1515, (1968)

b) M. Dobler, J.D. Dunitz und A. Mugnoli, Helv. Chim. Acta,
49, 2492,(1966)

88.a) K. Schlögl und H. Mechtler, Angew. Chem., 78, 606,(1966)

b) T. Mühlenbernd, Diplomarbeit, Bochum 1981

c) G. Hesse und R. Hagel, Chromatographia, 6, 277,(1973), ibid, 9, 62, (1976)

d) G. Hesse und R. Hagel, Liebgs. Ann. Chem., (1976), 996

89. J. Ratusky und L. Bastar, Coll. Czech. Chem. Comm., 29, 3066, (1974)

90. N.S. Zerifov, L.G. Gurvich, A.S. Shaskov, M.Z. Krimer und E.A. Vorobeva, Tetrahedron, 32, 1211, (1976)

91.a) W.R. Vaughan und R. Caple, J. Am. Chem. Soc., 86, 4928,(1964)

b) W.R. Vaughan, W.F. Cartwright und B. Henzi, J. Am. Chem. Soc., 94, 4978,(1972)

92.a) J. Palau, J. Pascual und J.M. Rafols, Bull. Soc. Chim. France, (1964), 269

b) M.A. Ferrar, P. Gomis und J. Pascual, An. dela Real Soc. Esp. Fis. Quim. B, 63, 449, (1967)

93. T.M. Jakob und Sukh. Dev, Chem. Ind. London, (1956), 576

94. A. Múnoz, J. Palau, J. Pascual und J. Castells, An Real Soc. Espan. Fis. Quim. Ser. B, 63, 455, (1967), ibid 63, 449, (1967)

95. W.R. Vaughan, R. Caple, J. Csapilla und P. Scheiner, J. Am. Chem. Soc., 87, 2204, (1965)

96. J. Pascual und J. Castell, J. Am. Chem. Soc., 74, 2899, (1952)

97. M.D. Johnson, Acc. Chem. Res., 11, 57, (1978)

98. K.M. Nicholas und A.M. Rosan, J. Organom. Chem., 84, 351, (1975)

99.a) E.K.G. Schmidt und C.H. Thiel, J. Organom. Chem., 220, 87,(1981)

b) E.K.G. Schmidt und C.H. Thiel, J. Organom. Chem., 209, 373,(1981)

100.a) D.L. Reger und P.J. McElligott, J. Am. Chem. Soc., 102, 5923,(1980)

b) A. Sanders, C.V. Magatti und W.P. Giering,
J. Am. Chem. Soc., 96, 1610, (1974)

101. T.H. Whitesides und R.W. Slaven,
J. Organomet. Chem., 67, 99, (1974)

102. C.P. Casey, W.H. Miles, H. Tukade und J.M. O'Conner,
J. Am. Chem. Soc., 104, 3761, (1982)

103. Transition Metall Organomet. in Organic Synthesis
H. Alper Hrgb. Academic Press, New York 1976
Vol. I, S. 214 - 223

104. C.P. Casey und M.C. Cesa, Organomet.,1, 87, 1982 und dort zit. Lit.

105. E. Thrörn-Csâny, Nachr. Chem. Tech. Lab. 29, 700, (1981)

106. F. Rosenfeld, Dissertation, Bochum 1981

107. K. Kropp, Dissertation, Bochum 1982

108. A.R. Fraser, P.H. Bird, S.A. Bezman, J.R. Shapley, R. White und
J.A. Osborn, J. Am. Chem. Soc. 95, 597,(1973)

109. J.A. McDermott und G.M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. 96, 947, (1974)

110.a) M. Brookhart und J.R. Tucker, T.C. Flood und J. Jensen,
J. Am. Chem. Soc., 102, 1203, (1980)

b) M. Brookhart und G.D. Nelson, J. Am. Chem. Soc., 99, 6099, (1977)

111. A. Sanders, L. Cohen, W.P. Giering, D. Kenedy und C.V. Magatti,
J. Am. Chem. Soc., 95, 5430, (1973)

112.a) C.P. Casey, H. Tukade und W.H. Miles, Organomet., 1, 1083,(1982)

b) A.R. Cutter, J. Am. Chem. Soc., 101, 604, (1979)

113.a) J. Mantzaris und E. Weisberger, J. Am. Chem. Soc., 96, 7138,(1974)

b) F.W. Grevels, B.E. Foulger, D. Hess, E.A. Koerner von Gustorf,
J. Chem. Soc. Dalton, (1979), 1451

114. The Org. Chem. of Iron
E.A. Koerner von Gustorf, F.W. Grevels und I. Fischle,
Hrgb. Academic Press, New York 1978, Vol. I, S. 413 - 19

115. F. J. Magnaniello, M.C. Radliffe und W.M. Jones,
J. Organom. Chem., 228, 273, (1982)

116. H.O. House und R.S. Ro, J. Am. Chem. Soc., 80, 182, (1958)

117. S. Winstein, D. Pressman und W.G. Yong,
J. Am. Chem. Soc., 61, 1646, (1939)

118. F. Badea, T. Caustantinescu, A. Juvara und C.D. Nenitzescu,
Liebigs Ann. Chem., 706, 20, (1967)

119. N.M. Schubert, B.S. Rabinovitch, M.R. Larson und V.A. Sims,
J. Am. Chem. Soc., 74, 4950, (1952)

120. G.F. Emerson, L. Watts und R. Pettit, J. Am. Chem. Soc.,
87, 131,(1965)

121. E.K.G. Schmidt, Chem. Ber. 107, 2448, (1974)

122. E.K.G. Schmidt, L. Brener und R. Pettit, J. Am. Chem. Soc.,
92, 3240, (1970)

123.a) F.J. Weigert, M.B. Winstead, J.I. Garrels und J.D. Roberts,
J. Am. Chem. Soc., 92, 7359, (1970)

b) H. Van Walle und A. Henne,
Chem. Zentralblatt I, 3135, (1926)

124.a) R. Chavanne, Chem. Zentralblatt II, 1006, (1912)

b) M. Bartmann, Dissertation, Bochum 1980

125. A.U. Stepanyants, V.P. Lezina, I.V. Zlokazova und A.P. Shvedchikov,
Zh. Anal. Khim., 31 (9), 1770, (1976)

126. M. Janas, Hausarbeit der Fachprüfung für das Lehramt in Chemie,
Bochum 1977

127. P.S. Bratermann und W.J. Wallace,
J. Organomet. Chem., 30, C_{17}-C_{18}, (1971)

128. R. Noyori, S. Makino und H. Takaya,
J. Am. Chem. Soc., 93, 1272, (1971),
ibid, 94, 1772, (1972)

129. R. Fields, G.L. Godwin und R.N. Haszeldine,
J. Chem. Soc. Dalton Trans., 18, 1867, (1975)

130. F.A. Cotton und J.M. Toup, J. Am. Chem. Soc., 96, 3438,(1974)

131. F.W. Grevels und E.K. von Gustorf, Liebigs Ann. Chem. (1975), 547

132. M. Rosenblum, Acc. Chem. Res. 7, 122,(1974)

133. F.W. Grevels, Dissertation, Bochum 1970

134. R.B. Krug, Organomet. Synthesis Transition Metallcompound, S. 93 - 95,
Academic Press, New York 1965

135. P. Lahr, Dissertation, Bochum 1971

136. U. Schöllkopf, Angew. Chemie, 8, 260, (1977)

137. C.K. Hamer, I.R. Peat und W.R. Reynolds, J. Can. Chem. 51, 897,(1973)

138. Organikum, S. 381, Deutscher Verlag der Wissenschaften
Berlin 1976

139. A.M. Shur und N.A. Barba, Zh. Organ . Khim.
2, 1819, (1966)

140. R.W. Strassburg, R.A. Gregg und C. Walling,
J. Am. Chem. Soc.,69, 2141, (1947)

141. A.C. Cope, C.L. Stevens und F.A. Hochstein, J. Am. Chem. Soc.,
72, 2510 (1950)

142. A.C. Cope, A.C. Haven, F.L. Ramp und E.R. Trumbull,
J. Am. Chem. Soc. 74, 4867, (1952)

143. A.C. Cope, R.A. Pike und C.F. Spencer,
J. Am. Chem. Soc., 75, 3212, (1953)

Lebenslauf:

1954	1. Januar, geboren als 1. Sohn des Hüdaverdi Doğan und seiner Ehefrau Döndü Doğan geb. Yüksel in Kozakli/Türkei
1961 - 1966	Volksschule Kozakli
1966 - 1969	Mittelschule Kozakli
1969 - 1972	Gymnasium in Nevsehir
1973	Deutschkurs an der Ruhr-Universität Bochum
1973	Wintersemester, Immatrikulation an der Ruhr-Universität Bochum, Fachrichtung Chemie
1980	6. Mai, Erlangung des akademischen Grades Diplom-Chemiker nach Anfertigung der Diplomarbeit am Lehrstuhl für Organische Chemie unter Leitung von Priv. Doz. Dr. E. Schmidt
1980 - 1983	Anfertigung der vorliegenden Dissertation am Lehrstuhl für Organische Chemie I unter Leitung von Herrn Priv. Doz. Dr. E. Schmidt und Herrn Priv. Doz. Dr. G. Erker